

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ПРИКАРПАТСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТЕФАНІКА  
ІНСТИТУТ ПРИРОДНИЧИХ НАУК**

**Кафедра теоретичної і прикладної хімії**

Затверджено  
на засіданні кафедри теоретичної  
і прикладної хімії  
протокол №\_\_ від\_\_\_\_\_2009 р.

**Методичні вказівки і інструкція  
до виконання лабораторної роботи №2**

з курсу “Хімія барвників”

**ПІГМЕНТИ**

Методична розробка  
к.х.н., доц. Лучкевича Є.Р.,  
к.т.н., доц. Матківського М.П.

м. Івано-Франківськ  
2009

**Тема:** Азобарвники. Пігменти.

**Мета:** освоїти методи синтезу та аналізу азопігментів.

**Знати:**

- характеристику неорганічних та органічних пігментів;
- загальні вимоги до якості пігментів;
- загальну методику синтезу органічних пігментів;
- класифікацію органічних пігментів;
- хімічну будову основних класів органічних пігментів;
- сфери використання органічних та неорганічних пігментів.

**Вміти:**

- проводити реакції діазотування ароматичних амінів;
- проводити реакцію азосполучення;
- синтезувати деякі класи органічних пігментів;
- проводити очистку пігментів;

**Самостійна робота на занятті.**

1. Виконання тестових завдань (перевірка домашньої самопідготовки).
2. Виконання лабораторної роботи.
3. Обговорення експериментальних результатів.
4. Обговорення висновків та оформлення протоколу (залік лабораторної роботи).

## ЗАГАЛЬНІ ПРАВИЛА РОБОТИ В ХІМІЧНІЙ ЛАБОРАТОРІЇ

### Порядок роботи

З перших днів роботи в лабораторії студент повинен привчити себе до акуратності та уваги, відсутність яких часто буває причиною недостовірності результатів експерименту, а також може привести до нещасних випадків.

Під час роботи в хімічній лабораторії потрібно знати і виконувати наступні правила:

1. Перед приходом на заняття потрібно ознайомитися з темою за методичним посібником, підручником та конспектом лекцій.

2. Перед виконанням лабораторної роботи потрібно прочитати відповідний опис, підготувати всі прилади та реактиви, необхідні для проведення дослідів, та з'ясувати всі незрозумілі питання у викладача.

3. Потрібно дотримуватися всіх правил безпеки, що вказані в спеціальній інструкції з техніки безпеки та методичному посібнику.

4. На робочому місці потрібно підтримувати чистоту і порядок, не загромождувати сторонніми предметами. Лабораторне обладнання повинне знаходитися в певному порядку, так, щоб його було зручно використовувати.

5. Методичний посібник і книги під час виконання лабораторних робіт потрібно оберігати від попадання на них води і хімічних реактивів. Забороняється ставити склянки з реактивами на книги і зошити.

6. При використанні реактивів потрібно дотримуватися наступних правил:

а) Під час виконання роботи потрібно користуватися незабрудненими реактивами.

б) Не можна брати реактиви і крапельні піпетки з інших штативів. Якщо деякі реактиви і лабораторні обладнання відсутні, потрібно звернутися до інженера лабораторії.

в) Склянки з реактивами загального користування повинні знаходитися на означеному місці, їх не можна переносити на робочі столи.

г) Перш ніж брати реактив з полицки, потрібно уважно прочитати етикетку з назвою реактиву, після виконання досліду повернути реактив на те ж місце.

д) Усі склянки з реактивами потрібно тримати закритими і відкривати їх тільки під час досліду; закривати не плутаючи корки, оскільки реактиви при цьому забруднюються.

є) Сухі реактиви відбирати чистим шпателем.

ж) Реактиви, що не були використанні в досліді, не можна знову висипати в склянку з чистим реактивом. Їх потрібно передати інженеру лабораторії.

з) дорогі та отруйні реактиви (сполуки срібла, ртуті та ін.) після проведення дослідів не можна виливати в раковину. Їх потрібно зливати в окремі склянки.

7. Без дозволу викладача не можна виконувати досліди, яких немає у відповідному посібнику.

### **Заходи безпеки**

1. Усі роботи з отруйними речовинами, речовинами, що мають сильний запах, а також з кислотами, що випаровуються, і кислими розчинами потрібно проводити у витяжній шафі. При виконанні дослідів потрібно використовувати тільки розчини з вказаною концентрацією і дотримуватися рекомендованого дозування.

2. Досліди з легкозаймистими рідинами (вуглеводні, ацетон, діетиловий етер та інші) проводити у витяжній шафі. Категорично забороняється використання відкритого вогню або електронагрівальних приладів з відкритою спіраллю.

3. Розжарені предмети потрібно ставити тільки на азбестовий картон.

4. При роботі з металічним натрієм або іншими лужними металами потрібно остерігатися попадання на них води (можливий вибух!). Зберігати лужні метали потрібно під шаром гасу або вазелінової олії. Різати лужні метали повинен лаборант, і ні в якому разі, не можна кидати обрізки в урну для сміття або раковину.

5. Під час нагрівання розчинів в пробірці потрібно користуватися пробіркотримачем, спрямовуючи отвір пробірки у протилежний від студента та його сусіда напрямок.

6. Не нахилитися над киплячою рідиною або речовинами, що можуть розплавлятися, для запобігання попадання речовини в обличчя.

7. Запах речовин визначати обережно, не нахилиючись над пробіркою і не вдихаючи на повні груди. Направляти пару речовини легким рухом руки.

8. Під час роботи з твердими лугами (подрібненні великих шматків, виготовленні сумішей для плавлення) обов'язково потрібно надягати захисні окуляри. Брати луги потрібно тільки щипцями або пінцетом. Необхідно ретельно прибрати залишки лугу з робочого столу.

9. Під час розбавлення кислот, особливо сірчаної (сульфатної), кислоту потрібно вливати обережно, невеликими порціями, до води, а не навпаки.

10. Якщо під час роботи кислота або луг потрапили на тіло, потрібно змити їх сильним потоком води і звернутися до лаборанта або викладача за допомогою.

11. У лабораторії категорично забороняється палити або споживати їжу.

12. Не можна кидати у водопровідні раковини папір, бите скло, залишки металів.

13. При всіх нещасних випадках необхідно миттєво звернутися до інженера лабораторії або викладача!

## Токсичність пігментів

*Фізичні і хімічні властивості.* У більшості випадків органічні пігменти – нелеткі і високо топкі кристалічні продукти. Пігменти не розчинні у воді і більшості розчинників.

*Токсична дія.* Пігменти, які використовуються у промисловості, попадаючи в організм у вигляді порошу, викликають токсичну дію. Вони викликають кон'юнктивіти, шкіряні захворювання головним чином відкритих ділянок тіла, які у тяжких випадках поширюються по всьому тілу. Такі захворювання виникають і від контакту з зафарбованими матеріалами. Іноді професійні захворювання можуть виникнути не від самих пігментів, а від токсичної дії напівпродуктів, проміжних продуктів або каталізаторів чи від небезпечних метаболітів, які утворюються з пігментів в організмі. Так токсичні аміни можуть утворюватися як метаболіти з азобарвників. Особливо небезпечні метаболіти пігментів похідних бензидину і його гомологів, які володіють канцерогенною дією.

Різні пігменти мають різну токсичність, але в загальному це один з найменш шкідливих класів барвників. Нижче приведено токсичну дію деяких азопігментів.

*Пігмент жовтий світлостійкий 23* ( С.І. пігмент жовтий 3, ганза жовтий 10G) отримують азосполученням діазотованого 4-хлор-2-нітроаніліну з *o*-хлоранілідом ацетооцтової кислоти. Одноразове введення в кишечник білим мишам максимально можливої дози 10 г/кг і білим щурам 5 г/кг не викликає ознак інтоксикації. Внутрішньотрахеальне одноразове введення білим щурам 75 мг/кг також не привело до функціональних і морфологічних змін. При отруєнні мишей через рот дозами 0,025 і 0,1 г/кг 75 разів протягом 3 місяців – відставання в рості маси, підвищення числа еритроцитів, коливання кількості лейкоцитів, зменшення масових коефіцієнтів нирок, серця і легень.

*Пігмент оранжевий 2Ж* (С.І. пігмент оранжевий 14) отримують азосполученням бісдіазотованого 3,3'-диметоксибензидину з 2,4-

диметиланілідом ацетооцтової кислоти. Малотоксичний. Одноразове введення в кишечник білим мишам і білим щурам максимально можливої дози 5 г/кг не викликає ознак інтоксикації.

*Пігмент червоний 2Ж* (С.І. пігмент червоний 37, вулкан стійко-червоний G). Отримують азосполучення бісдіазотованого 3,3'-диметоксибензидину з 1-(*n*-толіл)-3-метил-5-піразолоном. Малотоксичний. Одноразове введення в кишечник білим мишам максимально можливої дози 5 г/кг не викликає ознак інтоксикації.

*Лак оранжевий* (Лак оранжевий 2Б, вулканоранж) отримують азосполученням діазотованої сульфанілової кислоти з 2-нафтолом в присутності оксиду алюмінію і сульфату барію. При одноразовому введенні через рот 0,2-0,3 г/кг у вигляді дисперсії в 2% крохмальному клейстері у морських свинок спостерігаються судоми і смерть 3-х тварин з 10-и через 8-76,5 годин. Після дози 1 г/кг смерть всіх тварин. При повторному вдиханні порошу лаку по 100 мг/кг через день протягом 1 години – в'ялість, кашель і смерть 4-х тварин з п'яти після 2-6 затравок.

*Лак червоний 2СМ* (С.І. пігмент червоний 52). Отримують азосполученням діазотованої 2-аміно-5-хлор-4-толуолсульфонатної кислоти з 2-нафтол-3-карбонатною кислотою в присутності мангану (II). Малотоксичний. Одноразове введення в кишечник білим мишам максимально можливої дози 5 г/кг не викликає ознак інтоксикації. Внутрішньотрахеальне одноразове введення білим щурам 250 мг/кг також не привело до функціональних і морфологічних змін. При отруєнні мишей через рот дозами 0,05 і 0,1 г/кг (68 разів протягом 197 днів) сповільнило приріст маси тіла і викликало пригнічення умовнорефлекторної діяльності.

До токсичних речовин відносяться в першу чергу ароматичні аміни – анілін, толуїдини та інші, нітрит натрію і оксиди нітрогену, які утворюються в процесі діазотування.

### **Оформлення результатів лабораторних робіт**

Всі досліді виконуються студентами індивідуально. Результати дослідів потрібно оформити у вигляді звіту. Звіт оформлюють на подвійному (розгорнутому) листі паперу. На титульній сторінці листа розташовують назву лабораторної роботи, вказують прізвище, номер групи, дату виконання лабораторної роботи, прізвище керівника.

У звіті вказують мету роботи, дають перелік приладів, реактивів та посуду, що застосовується при виконанні лабораторної роботи; складають схеми приладів та устаткування, на якому проводять експеримент; вказують на умови, в яких виконувалася робота, описують результати дослідження та рівняння хімічних реакцій. Записи повинні бути акуратними, з широким інтервалом між рядками та полями. Рівняння для розрахунків величин, що визначаються в досліді, наводять у загальному вигляді та з підставленими даними. Звіт закінчується висновками та відповідями на запитання, які були поставлені до кожного досліді і лабораторної роботи.



## Частина 1

### ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

#### Загальна характеристика

Всі кольорові речовини, які можна використовувати для надання забарвлення іншим матеріалам, можна умовно розділити на розчинні і нерозчинні у класичних розчинних сполуках. До розчинних відносять забарвлені неорганічні сполуки та органічні барвники, які розчиняються у воді або органічних розчинниках. Ідеальних нерозчинних сполук не існує, але якщо сполука нерозчинна у більшості розчинників її відносять до пігментів. В залежності від методів отримання забарвлені сполуки відносять до природних або до синтетичних, в залежності від природи речовини – на неорганічні та органічні. Приведений поділ достатньо умовний, так як органічні пігменти теж відносять до барвників, а багато з них містять в своєму складі атоми металів. Природні мінерали теж не можна напряму використовувати як пігменти, вони проходять достатньо складну процедуру підготовки, в тому числі, з використанням допоміжних речовин органічної і неорганічної природи. Тому їх природне походження відноситься тільки до хімічного складу забарвленої сполуки.

Пігментами (від лат. *Pigmentum* – фарба), фарбами, основними фарбами називають тверді частинки неорганічних речовин, які нерозчинні у звичайних розчинниках та які для фарбування тонко розмелюють, змішують зі зв'язуючою речовиною і в такому вигляді наносять на необхідний предмет. Після того як зв'язуюча речовина застигне або випарується, рівномірно розподілений в ньому пігмент закріплюється на поверхні. Фарби – однорідні суспензії пігментів у плівкоутворюючих речовинах. Випускаються фарби на основі оліфи (масляні), лаків (емалеві), водних розчинів деяких органічних полімерів (клеєві) і рідкого скла (силікатні), водних дисперсій полімерів (емульсійні). Тонкі шари фарби утворюють при висиханні непрозорі покриття, які захищають поверхню від дії агресивних агентів і надають їй гарний зовнішній вигляд. Поділяють на органічні і неорганічні. З органічних

найбільш важливі азопігменти, фталоціанінові і поліциклічні. До пігментів також відносять органічні лаки. Неорганічні пігменти діляться на природні (охри, сурики, кіновар, мумійо, крейда, ляпіс-блакить і інші) і синтетичні (сажа, ультрамарин, біліла та інші).

Барвники – органічні сполуки, які використовуються для фарбування текстильних матеріалів, шкіри, хутра, паперу, пластмас і т.д. Барвники класифікують як за хімічною будовою, так і за методом використання.

Надавати забарвлення – це не єдина вимога, яку повинна мати речовина, щоб можна було говорити про її практичне використання. Сьогодні до фарб і барвників висовується багато інших вимог. Якщо голуба фарба зовнішньої побілки будинку змиється першим дощем, то зрозуміло, від неї мало користі. Якщо барвник, який надає вашому одягу певного забарвлення, після прання залишається у воді, його не можна використовувати для фарбування цих тканин, яким гарним та яскравим він не був би. Барвники тканин літнього одягу також не повинні линяти при пранні і, крім того, не повинні вигорати на сонці. Такої фарби або барвника, в яких би ці властивості поєднувалися одночасно і повною мірою, знайти неможливо. Але завжди легко встановити різницю в поведінці фарби або барвника в кожному конкретному випадку і вибрати найбільш придатну техніку фарбування і забарвлення.

Розглянемо, наприклад, таку властивість фарб, як світлостійкість. Настінні розписи в печерах і полотна старих майстрів до цього часу зберігають свіжість кольорів, яка збереглася протягом століть. Відомі також і світлостійкі барвники, але все ж ця властивість у них виражена значно гірше. Це не дивно. Більшість пігментів – природного походження. У вигляді неорганічних сполук вони існують на землі дуже довго і витримали своєрідний природний відбір. Тому зараз зустрічаються тільки такі природні фарби, які виявилися особливо стійкими. Зрозуміло, що ці пігменти повинні відрізнятися повною нерозчинністю у воді. Якби вони були б навіть малорозчинні, їх на протязі тисячоліть повинно було змити в море.

Подібно до інших неорганічних сполук неорганічні пігменти значно менш чутливі до високих температур. Вони часто витримують температуру в  $1000^{\circ}\text{C}$ , тоді як більшість барвників розкладаються при температурах нижче  $200^{\circ}\text{C}$ .

Зрозуміло, що в деяких випадках фарби гірші, ніж барвники. Вони, зазвичай, фарбують слабше, і щоб надати забарвленню більшого блиску та глибини, необхідно додавати до них освітлюючі добавки і барвники. Барвники і пігменти наносять на предмет по різному. Пігменти доводиться наносити, як правило, значно більш товстим шаром, ніж барвники. Це менш зручно. До того ж пігменти необхідно змішувати зі зв'язуючою речовиною. Тому зрозуміло, що для фарбування тканин використовують барвники, так як тільки вони залишають незмінною якість і структуру тканини.

На практиці пігменти і барвники не замінюють, а взаємно доповнюють одне іншим. Вибір барвника або пігменту залежить від того, що ми хочемо зафарбувати і яку мету переслідуюмо.

Фарби і барвники у світовому виробництві хімічних товарів разом з лаками і розчинниками складають 10%. З них дев'ять десятих припадає на пігменти. Частка анілінових барвників, які бурхливо розвиваються з 1860 року, сильно впливає на розвиток хімічної промисловості, але їх частка і зараз відносно мала. Це зумовлене тим, що барвники переважно використовуються для фарбування тканин, а сфера застосування пігментів значно ширша. Виробництво барвників вимагає високого розвитку науки і техніки та концентрується в країнах з сучасним рівнем промисловості, а мінеральні фарби можна виробляти зі значно меншими затратами. Часто весь процес їх приготування зводиться до помолу і очистки натуральних мінералів. Так добування натуральних і синтетичних фарб типу охри або цинкових білил не вимагає значних затрат.

Для забарвлення недостатньо одних пігментів. Пористий дрібнозернистий порошок пігменту не закріплюється і відпадає. Цьому перешкоджають зв'язуючі речовини, які переводять нерозчинні пігменти в

гомогенну, більш або менш в'язку форму. В такому вигляді вони наносяться і закріплюються на поверхні предмету. Зв'язуючі речовини можна розглядати як різновидність клею. І не дивно, що для цієї мети використовують ряд звичайних клеїв.

При фарбуванні клеєною фарбою вживають розчинні у воді зв'язуючі речовини. Зрозуміло, вони не можуть бути водостійкими. Вимоги до такої фарби – добра покривельна здатність, економічність, привабливий вигляд і стійкість до стирання. Адже нікому не подобається, випадково прихилившись до стіни, замастити свій костюм. Клеєними фарбами покривають переважно внутрішні стіни приміщень.

Значно стійкіші, але і значно дорожчі клеєних є масляні фарби, які отримують, змішуючи пігменти з оливою. Але не всяка олива придатна для цієї мети. Олива повинна тверднути і не мати липкості. Є цілий ряд олив, які зберігають свій в'язко-текучий стан навіть через кілька місяців після фарбування. Їх не можна використовувати як зв'язуюче середовище. В основу масляної фарби входять такі оливи, які відразу після нанесення тверднуть у вигляді м'якої і еластичної плівки, тобто швидко сохнуть.

Висушування оливи відбувається на повітрі, причому суттєву роль у цьому відіграє саме кисень. Щоб пришвидшити окиснення, до фарби додають осушуючі речовини, так звані сикативи. Змішані з оливою в кількості від одного до п'яти відсотків, вони діють як каталізатор і пришвидшують сушку.

Зараз отримують органічні барвники різноманітних відтінків. Вони відрізняються особливою інтенсивністю кольорів. На жаль, використання їх замість пігментів неможливе, так як вони легко розчиняються в різноманітних розчинниках і не володіють покривельною здатністю, як пігменти. Щоб надати барвникам властивостей пігментів, їх перетворюють в значно менш розчинні частинки. Для цього різноманітні конденсати і поверхнево активні безбарвні пігменти обробляють розчином барвника. Часточки глинозему, каоліну і ряду інших речовин володіють здатністю

приєднувати, поглинати і міцно утримувати дрібні частинки барвника. Забарвлення надають барвники, а тверді і безбарвні часточки сорбенту виступають носієм. Такі фарби називають лаками. Використовують їх як звичайні неорганічні пігменти.

Від лаків слід відрізнити емалеві фарби. Емалями називають лакофарбові матеріали у вигляді суспензії пігментів (іноді з наповнювачами) в лаку, які при нанесенні тонким шаром на поверхню виробу утворюють неорганічні склоутворюючі покриття.

Основу емалевих фарб складають смоли або смолистоподібні речовини, які після фарбування тверднуть у вигляді міцної і блискучої захисної плівки. Забарвлені емалевою фарбою кораблі, машини, віконні рами і т.д. мають привабливий вигляд, і крім того, міцна водо- і повітрепроникність плівки фарби захищає їх поверхню від корозії.

### Неорганічні пігменти

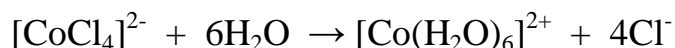
Однією з найважливіших особливостей d-елементів є їх здатність утворювати забарвлені сполуки. Наприклад, забарвлення багатьох дорогоцінних мінералів зумовлене присутністю в них невеликої кількості домішок d-металів.

Забарвлення іонів d-елементів першого перехідного ряду у водному розчині

Іон	Забарвлення
$Ti^{3+}$ (водн.)	пурпурове
$V^{3+}$ (водн.)	зелене
$Cr^{3+}$ (водн.)	фіолетове
$CrO_4^{2-}$ (водн.)	жовте
$Cr_2O_7^{2-}$ (водн.)	оранжеве
$Mn^{2+}$ (водн.)	рожеве
$Mn^{3+}$ (водн.)	фіолетове
$MnO_4^-$ (водн.)	пурпурове

Fe <sup>2+</sup> (водн.)	блідно-зелене
Fe <sup>3+</sup> (водн.)	жовте
Co <sup>2+</sup> (водн.)	рожеве
Ni <sup>2+</sup> (водн.)	зелене
Cu <sup>2+</sup> (водн.)	голубе

Поглинання світла комплексними іонами перехідних металів зумовлене наявністю неспарених d-електронів у цих йонах. Водні розчини йонів Sc<sup>3+</sup> і Zn<sup>2+</sup> безбарвні. Ці іони не мають неспарених електронів. Неспарені електрони поглинають світлову енергію, переходячи зі своїх основних енергетичних рівнів на збуджені енергетичні рівні. Довжина хвилі світла, яке поглинається, залежить від різниці енергій між основним і збудженим станом. Ця різниця енергій між основним і збудженим станом у свою чергу залежить від природи лігандів у координаційній сфері d-металу і від структури комплексного іону. Тому і забарвлення іону d-металу також залежить від природи лігандів і від структури комплексного іону. Найбільш поширений приклад, за допомогою якого звичайно демонструють цю залежність, є комплекси кобальту. Тетрахлорокобальт(II)-іон [CoCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> має голубе забарвлення. При додаванні до нього води утворюється октаедричний іон гексааквакобальт(II), який має рожеве забарвлення:



Саме на цій реакції ґрунтується проба на визначення води за допомогою «хлориду кобальту».

Забарвлення багатьох дорогоцінних мінералів також зумовлене наявністю в них домішок йонів d-елементів.

#### Забарвлення деякого коштовного каміння

Коштовний камінь	Забарвлення	Іон, який зумовлює забарвлення
Голубий сапфір	Голубе	V <sup>3+</sup> або Co <sup>3+</sup>

Нефрит	Зелене	$\text{Cr}^{3+}$
Смарагд	Зелене	$\text{Cr}^{3+}$
Рубін	Червоне	$\text{Cr}^{3+}$
Аметист	Фіолетове	$\text{Mn}^{3+}$
Хризоліт	Світло-зелене	$\text{Fe}^{2+}$
Гранат	Червоне	$\text{Fe}^{3+}$
Топаз	Жовте	$\text{Fe}^{3+}$
Аквамарин	Блідно-голубе	$\text{Fe}^{3+}$
Бірюза	Блідно-голубе	$\text{Cu}^{2+}$

### Деякі неорганічні пігменти

Металічні пігменти – загальна назва високодисперсних порошків алюмінію, цинку, міді, свинцю і т.д.

До сполук феруму (ферумоксидних пігментів) належать залізний жовтий  $\text{FeO}(\text{OH})$ , залізний червоний  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , залізний чорний  $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}})\text{O}_4$ , залізний сурик – природний гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , охра – природна суміш лімоніту  $\text{FeO}(\text{OH})$ , глини і др. Охра – природний жовтий пігмент. Основні компоненти – гідроксиди феруму і глина. Завдяки невисокій вартості широко використовується для приготування фарб, шпаклівок і ґрунтовок. Сурик залізний – природний пігмент від жовто-червоного до вишневого кольору, основний компонент – ферум(III) оксид  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Використовується в лакофарбових матеріалах, які утворюють світло-, луго- і кислотостійкі покриття.

Зі сполук кадмію випускають жовті, оранжеві і червоні пігменти, які складаються з сульфідів і сульфід-селенідів кадмію, а також змішаних сульфідів кадмію і ртуті.

Зі сполук кобальту випускають сині, зелені і фіолетові пігменти, забарвлення яких зумовлене присутністю сполук кобальту(II) типу шпінелей, змішаних з оксидами кобальту і цинку, а також фосфатів і станатів кобальту. Пігмент кобальтовий синій складається з алюмінату кобальту. Пурпуровий і

фіолетовий пігменти кобальту отримують осаджуючи солі кобальту за допомогою фосфатів лужноземельних елементів.

Зі сполук мангану випускають голубі, фіолетові і чорні пігменти, які складаються з суміші гіпоманганату і сульфату барію, подвійних солей гіпофосфату амонію і мангану(III), а також діоксиду мангану.

Зі сполук купруму випускають зелені і сині пігменти, які складаються з сумішей купруму(II): ацетату, арсеніту, арсеніт-ацетату, гідроксиду, основного карбонату і інших.

Нікелеві пігменти випускають жовтих і зелених кольорів, які складаються з титанату ніколу, твердого оксиду ніколу с титанатом цинку і оксиду ніколу та стибію в діоксиді титану.

Широко застосовують оксид титану (IV)  $TiO_2$ . Світове виробництво оксиду титану перевищує 2 млн. т. у рік. Він використовується головним чином як білий пігмент у виробництві фарб і, крім того, в паперовій, полімерній і текстильній промисловості.

Зі сполук хрому випускають зелені і фіолетові пігменти, які складаються з оксиду хрому(III), його гідратів, фосфатів і силікатів. Оксид хрому(III)  $Cr_2O_3$  використовується як зелений пігмент. На основі хромату плюмбуму(IV) виготовляють такі пігменти, як хромовий зелений, хромовий жовтий і хромовий червоний. Хромовий жовтий – хромат плюмбуму(II)  $PbCrO_4$ , утворюється у вигляді яскраво-жовтого осаду при змішуванні розчинів солей плюмбуму(II) і хромату калію. Хромовий червоний – оксид-хромат плюмбуму(II) приблизного складу  $PbO \cdot PbCrO_4$ . Хромовий зелений – суміш хромового жовтого і берлінської блакиті.

Зі сполук плюмбуму використовують свинцевий червоний (сурик) – оксид плюмбуму(II, IV)  $(Pb_2^{II}Pb^{IV})O_4$ ; свинцевий білий – гідроксид-карбонат плюмбуму(II) складу  $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ , за покрівельною здатністю цей пігмент найкращий, але темніє на повітрі через утворення  $PbS$ . Сурик свинцевий – пігмент від жовто-оранжевого до червоного кольору; оксид



плюмбуму  $Pb_3O_4$ . використовується в ґрунтовочних шарах антикорозійних покриттів.

Зі сполук стибію (V) відомі пігмент «неаполітанський жовтий», що використовується для фарбування керамічних виробів і приготування художніх фарб, умовна формула  $Pb(SbO_3)_2$ .

Зі сполуки цинку випускають оксид цинку  $ZnO$ , що використовують як білу фарбу (цинкові білила). Біла фарба – літопон – суміш солей  $ZnS$  і  $BaSO_4$ , випадає в осад при зливанні розчинів сульфату цинку і сульфіді барію. Пігмент цинковий жовтий (цинковий крон) – це хромат цинку  $ZnCrO_4$ , а цинковий зелений – це суміш цинкового жовтого з берлінською блакиттю.

Хромат барію  $BaCrO_4$  використовується як пігмент баритовий жовтий.

Ультрамарин – яскраво-синій, нетоксичний пігмент складається з сульфуровмісних алюмосилікатів натрію. Отримують спіканням каоліну, кварцу, сульфату натрію і вугілля при  $730^\circ C$ . У природі зустрічається у вигляді мінералу лазуриту.

Сполуки ртуті випускаються у вигляді яскраво-червоних і оранжевих пігментів, які складаються з сульфідів ртуті і змішаних сульфідів ртуті та кадмію. Кіновар – мінерал класу сульфідів,  $HgS$ , гідротермальне походження, червоного кольору.

Лазурит (ляпіс-блакить) – мінерал підкласу каркасних силікатів,  $Na_6Ca_2[AlSiO_4](SO_4)S$ , домішки  $Cl$  і інші, синій, зеленкувато-голубий. Цінний декоративний камінь, природна синя фарба (ультрамарин).

Технічний вуглець (сажа) – дисперсний продукт чорного кольору, який утворюється в результаті неповного згорання гідрокарбонів. Складається зі сферичних частинок (розмір 10-350 нм), які утворені вигнутими шарами атомів карбону. Наповнювач у виробництві гуми, пластмас, пігмент для лакофарбової промисловості.

### **Класифікація органічних барвників**

Виходячи з багаточисельності представників барвників можна очікувати різноманітність їх отримання та застосування. Тому і

класифікувати барвники доцільно за їх структурою, способу застосування і технічним характеристикам.

За технічною класифікацією азобарвники діляться на кілька класів, з яких найбільш важливими є наступні:

#### I. Водорозчинні барвники:

1. Кислотні барвники. До цього виду належать водорозчинні солі органічних кислот. В водних розчинах кислотні барвники дисоціюють з утворенням забарвленого аніона. Катіоном, як правило, виступає іон натрію, значно рідше, калію або амонію. Органічною кислотою виступають азопохідні сульфокислот, рідше, карбонових кислот. Володіють спорідненістю до волокна, яке має амфотерний характер (білкові і синтетичні поліамідні), здатні зафарбовувати його з водних розчинів в кислому середовищі. Барвник фіксується на волокні за рахунок утворення солі з аміногрупою.

*А. Прямі барвники.* До цього класу належать кислотні барвники, які додатково володіють субстантивністю (спорідненістю) до целюлозного волокна (бавовна, льон, синтетичні волокна на основі целюлози: віскоза, мідноаміачні волокна та інші) та здатні зафарбовувати такі волокна з водного розчину, краще в присутності неорганічної солі. Барвник фіксується на волокні за рахунок утворення водневих зв'язків і сил Ван-дер-ваальса.

*Б. Протравні барвники.* До цього класу належать кислотні барвники, які містять групи, що здатні легко утворювати комплекси з металами безпосередньо при фарбуванні. Можуть зафарбовувати попередньо оброблені солями металів целюлозні тканини (протравні для бавовни) і білкові волокна (хромові барвники). Барвник фіксується на волокні за рахунок координаційного зв'язку барвник-метал-волокно, хромові додатково за рахунок іонних сил.

*В. Активні барвники.* До цього класу належать барвники, що містять активні групи, за рахунок яких утворюються ковалентні зв'язки молекули барвника з волокном. В залежності від характеру активної групи здатні

зафарбовувати целюлозні, білкові та деякі синтетичні волокна. Барвник фіксується на волокні за рахунок утворення ковалентних зв'язків. В залежності від температури фарбування розрізняють барвники холодного, теплого та гарячого фарбування.

*Г. Аніонні барвники.* До цього класу належать кислотні і прямі барвники, які найбільш придатні для фарбування шкіри. Фактично даний клас барвників не представляє окрему групу, а виділяється для зручності споживачів.

2. Основні барвники. До цього класу належать водорозчинні солі органічних основ. В водних розчинах дисоціюють з утворенням забарвленого катіону. Компенсуючим агентом, зазвичай, виступають хлорид-, гідрогенсульфат- і оксалат-аніони. Здатні зафарбовувати волокна, які мають амфотерний або кислий (ацетатні, синтетичні поліефірні, поліакрилонітрильні) характер. Барвник фіксується на волокні за рахунок утворення іонних зв'язків. Барвники найбільш придатні для фарбування поліакрилонітрильних волокон виділені в окрему групу під назвою катіонних. Здатні зафарбовувати целюлозні волокна по танідній протраві.

3. Розчинні похідні водонерозчинних барвників. До цього класу належать отримані певними методами розчинні похідні нерозчинних барвників. Розчинні форми мають всі характеристики водорозчинних барвників (кислотних, прямих, основних), але після нанесення на волокно під дією певних чинників втрачають групи, що тимчасово надавали їм розчинності, і перетворюються в водонерозчинні вихідні барвники. Барвник утримується на волокні внаслідок його нерозчинності.

## II. Барвники нерозчинні у воді

1. Дисперсні барвники. До цього класу належать нерозчинні або малорозчинні барвники здатні зафарбовувати гідрофобні волокна з водних дисперсій. Процес фарбування полягає в розчиненні барвника у волокні з утворенням твердих розчинів.

2. Пігменти та лаки. До цього класу належать нерозчинні у воді барвники (пігменти) або нерозчинні похідні водорозчинних барвників (лаки). Здатні зафарбовувати тканини при пігментному друці (фарбування нанесенням пасти барвника і зв'язуючого агента). Використовуються для фарбування гуми, паперу, пластмас і олівців.

3. Водонерозчинні барвники, які утворюються безпосередньо на волокні. Випускаються у вигляді напівпродуктів, які здатні вступати між собою в реакцію під дією певних чинників і утворювати барвники безпосередньо на волокні (т.з. холодне або льодове фарбування).

III. Барвники розчинні в органічних розчинниках (ацетоні, спирті, жири).

До цього виду належать барвники, які легко розчиняються у відповідному органічному середовищі. Використовуються для фарбування вуглеводів (бензин, масло), воску, пластмас, гуми, синтетичних волокон з їх розплавів.

На основі технічної класифікації в СРСР та деяких інших країнах була розроблена раціональна номенклатура барвників. У найменуванні барвника перше слово вказувало на приналежність до певної групи: Кислотний, Прямий, Протравний (Хромовий), Активний, Основний (Катіонний), Пігмент, Лак, Дисперсний, Ацетонорозчинний, Спирторозчинний, Жиророзчинний. Друге слово у назві барвника вказувало на його колір: жовтий, оранжевий, червоний, рубіновий, бордо, фіолетовий, голубий, синій, зелений, коричневий, сірий, чорний і т.д. Додатково до другого слова міг бути додаток, який уточнював характеристику кольору: чисто-, темно-, яскраво-, світло-, глибоко-. Після назви кольору в деяких випадках могли додаватися слова, що вказували на певні властивості барвника: стійкий, світлостійкий. Для уточнення забарвлення вводилися позначення буквами, які вказували на відтінок кольору барвника: О - основний відтінок, Ж - жовтий, Ч - червоний, С - синій, З - зелений. В деяких випадках, особливо у старій літературі, часто вживаються похідні від німецьких вказівки на

відтінок барвника: Г - жовтий, Р - червоний, Б - синій. При збільшенні відхилення від основного кольору вводилися цифрові позначення 2, 4, 5 і т.д., які вказували на ступінь відхилення. Іноді в назву барвника входили слова, що вказували на його застосування: для хутра, для шкіри, для шовку, для чорнила.

З розпадом СРСР підприємства - виробники в багатьох випадках відійшли від традиційної номенклатури барвників і перейшли на номенклатуру, що, в першу чергу, вказує на місце виробництва барвника. З'явилась велика кількість фірмових назв одних і тих же барвників. Аналогічна система існує зараз в цілому світі. Іноді найбільш популярні барвники випускаються під кількома десятками різних назв. Крім того велика кількість барвників випускається під традиційними назвами, такими як Конго червоний, Хризоїдин, Діамантовий жовтий, Ерік Б, Бензопурпурин, Сіріус фіолетовий БЛ. Тому для орієнтації у великому колі барвників на практиці крім назви барвника прийнято вказувати його номер за довідником Color Index.

Використання даного довідника дозволяє за номером барвника в Color Index встановити його хімічну формулу (для традиційних барвників), коротку характеристику, назву під якою даний барвник випускається окремими фірмами.

### **Загальний огляд пігментів**

За хімічною будовою органічні пігменти майже не відрізняються від синтетичних барвників. Виділення пігментів в особливу групу пов'язана з відсутністю у них розчинності. Більшість барвників розчиняються у воді або можуть бути переведені у водорозчинну форму, яка придатна для фарбування, наприклад кубові барвники. Інші барвники, хоча і нерозчинні у воді, але володіють здатністю розчинятися в субстратах, які фарбують. (дисперсні барвники; барвники, які розчиняються в органічних розчинниках). На відміну від барвників ідеальний пігмент не повинен розчинятися ні в якому середовищі. Як правило, ця умова виконується не повністю і пігменти

повинні бути майже нерозчинні у воді і в матеріалах, для фарбування яких вони використовуються. У забарвлених субстратах пігменти завжди знаходяться в незв'язаному дисперсному виді.

Разом з тим між пігментами і барвниками існує тісний зв'язок. Так, нерозчинні форми кубових барвників можуть використовуватися як пігменти. Нерозчинні азобарвники, синтезовані на волокні у процесі льодяного фарбування, по суті є пігментами, які утворюються *in situ*. Деякі з таких барвників отримують і далі використовують як пігменти. Багато кислотних барвників для шерсті можна перевести в пігменти, отримуючи їх нерозчинні солі з лужноземельними або важкими металами. Аналогічним чином основні барвники дають нерозчинні форми з таніном, блювотним каменем і комплексними кислотами. При осадженні розчинних кислотних або основних барвників на неорганічному субстраті утворюються пігменти, які називають лаками.

З іншого боку, пігменти можна перевести в розчинні барвники, наприклад сульфуванням. Так сульфований фталоціанін купруму добре розчиняється у воді і використовується для фарбування текстильних матеріалів.

### Хімічна класифікація

Традиційна класифікація барвників, яка ґрунтується на хромофорній теорії, придатна і для органічних пігментів. Але пігменти досить нерівномірно розподілені за окремими класами. Зручна класифікація повинна враховувати, що більшість пігментів є азопохідними. Тому азопігменти доцільно розбити на групи в залежності від природи азоскладової, яка значною мірою визначає колір і стійкість. З іншого боку, пігменти, які розрізняються хромофорною частиною, але мають подібні властивості можуть бути об'єднані в одну групу.

Класифікація пігментів може бути представлена наступним чином:

1. Ацетоацетарилідні азопігменти Головним чином ганза жовті і дисазобарвники – бензидинові жовті. Цей клас включає більшу частину жовтих пігментів.

2. Піразолонові азопігменти, головним чином дисазопохідні, такі як бензидиновий оранжевий і деякі піразолонові червоні.

3.  $\beta$ -Нафтольні азопігменти. Деякі з них є пігментними барвниками, інші – тонерами.

4. Азопігменти на основі 2-гідрокси-3-нафтойної кислоти – тонери, серед яких переважають рубінові і каштанові. Цей клас азопігментів продовжує розвиватися.

5. Азопігменти на основі арилідів 2-гідрокси-3-нафтойної кислоти – моноазо-(нафтолові червоні) і дисазопігменти, які володіють високою якістю.

6. Азопігменти на основі нафтолсульфонової кислоти, головним чином червоні лаки. Цей клас пігментів втрачає своє значення.

7. Трифенілметанові пігменти включають кілька лаків з кислотних і основних барвників, а також тонери на основі гетерополікислоти. Мають фіолетові і сині кольори.

8. Фталоціанінові пігменти, головним чином сині і зелені.

9. Антрахінонові, індигоїдні, перилєнові і споріднені їм пігменти, головним чином «кубові пігменти». Тобто спеціальні випускні форми кубових барвників.

10. Хінакридонові пігменти, в основному червоні і червоно-фіолетові.

11. Діоксазинові пігменти фіолетового кольору

12. Азометанові пігменти.

13. Флуоррубінові пігменти.

14. Нафтіндолізіндіонові пігменти.

#### Будова і властивості пігментів

Зв'язок між хімічною будовою і кольором пігментів такий же, як і у барвників. Але відтінок пігменту залежить від його фізичного стану, а забарвлення більшою або меншою мірою визначається природою

середовища, в якому дисперговано пігмент. Крім того, хімічна будова пігменту впливає на його стійкості.

Жовті і оранжеві пігменти утворюються на основі сполук, які азосполучаються за активною метиленовою групою аліфатичного ланцюга (ацетоацетариліди або неароматичні гетероцикли, як піразолон). Разом з тим вказані азоскладові містять ароматичний залишок, необхідний для надання стійкості.

Для отримання інших азопігментів (особливо червоних, а також оранжевих і пурпурових) як азоскладові використовують 2-нафтол або його похідні; 2-гідрокси-3-нафтоїну кислоту, 2-гідрокси-3-нафтариліди, 2-нафтолсульфокислоти. Усі ці азоскладові сполучаються в  $\alpha$ -положення. Наявність гідроксильної групи в молекулі пігменту небажана, так як вона надає деяку розчинність у лужному середовищі. Але у більшості таких азопігментів гідроксигрупа дезактивована водневим зв'язком з атомом нітрогену азогрупи.

Велике значення має розмір молекули. Достатньо висока молекулярна маса необхідна для того, щоб пігмент не сублімувався, а також для зниження його розчинності. Молекулярні маси всіх пігментів лежать в межах від 300 до 1000, хоча існують деякі макромолекулярні пігменти. Бензидинові жовті (молекулярні маси біля 600) більш стійкі до розчинників і міграції, ніж ганза жовті з молекулярною масою менше 400. Азопігменти з більш складною структурою і молекулярною масою від 800 до 1000 володіють високими стійкостями. Найменшу молекулярну масу має індиго ( $M=262$ ), який легко сублімується, і пігмент Пара-червоний ( $M=293$ ), який має низьку стійкість до розчинників. Введення в молекулу таких пігментів нових замісників приводить до підвищення стійкості, незважаючи на низьку молекулярну масу. Так толуїдиновий червоний ( $M=307$ ), який споріднений з Пара-червоним, значно більш стабільний через наявність метильної групи. Хінакрідон, молекулярна маса якого тільки 312, є стійким пігментом. Це пояснюється міжмолекулярною асоціацією завдяки утворенню водневих



зв'язків. Хорошу стійкість мають важкі пігменти – полігалогенопохідні фталоціаніну ( $M=1100\div 1300$ ). За властивостями до них близький фталоціанін голубий з більш низькою молекулярною масою ( $M=576$ ). Видатні властивості цих високоякісних пігментів пояснюються наявністю порфіразинового макроциклу, а не тим, що вони є металокомплексними сполуками. Дійсно стійкості без металевого фталоціаніну і його мідного комплексу достатньо близькі.

За виключенням фталоціанінів існує значна кількість металічних комплексів, які є практично важливими пігментами. Як правило, переведення азопігменту в металокомплекс значно підвищує стійкість до світла і розчинників. Разом з тим металізація пігментів часто призводить до утворення пігментів з більш тупим відтінком.

Амідні групи (карбоксиамідні і сульфамідні) в загальному сильно підвищують стійкість до світла і розчинників. Пігменти з високою молекулярною масою отримують взаємодією аміноазобарвників з похідними карбонових кислот.

Для зміни відтінку і стійкості в ароматичні залишки молекули вводять різні замісники, частіше всього атоми хлору або нітро-, етокси- і метильну групи. Атоми хлору підвищують стійкість до світла і розчинників. Вплив атомів хлору використовують при синтезі пігментів на основі тетрахлорізоіндолінону. Такі пігменти мають дуже високу стійкість до повторного нанесення, міграції і світла, тоді як похідні нехлорованого індолінону позбавлені цих властивостей. Введення атомів хлору може приводити до гіпсо- або батохромного зсуву. Добре відомо, що хлорування фталоціаніну змінює відтінок від синьо до зеленого.

Слід відмітити, що часткова заміна атомів хлору в полігалогенопохідних фталоціаніну на бром приводить до жовто-зелених пігментів. За виключенням цього прикладу бромовані похідні достатньо рідко використовуються в практиці. Деякі з них відносяться до кубових, наприклад дибромантрон, який має надзвичайну світлостійкість.

Як правило, нітрогрупа виявляє більший батохромний ефект і збільшує інтенсивність забарвлення. Але введення таких груп може приводити до більш тупих відтінків. Нітрогрупа майже завжди збільшує міграційну стійкість і стійкість до розчинників, тоді як світлостійкість може зростати або падати.

Вплив замісників на властивості пігментів залежить і від їх положення в молекулі. Наприклад, у випадку азопігментів більш значний батохромний ефект спостерігається, якщо нітрогрупа знаходиться в *орто*- або *пара*-положенні до аміногрупи діазо складової, і значно менше, якщо вона розташована в *мета*-положенні. Аналогічним чином похідні *мета*-хлоранілінів мають більш жовтуватий відтінок, ніж пігменти на основі *о*- і *п*-хлоранілінів.

Звичайно присутність одної метальної групи супроводжується незначним поглибленням кольору і мало впливає на стійкості. Суттєвий ефект проявляють дві метильні групи, які знаходяться в *орто*- і *пара*-положеннях. Практично важливі пігменти, які містять довгі алкільні ланцюги, достатньо рідкі. Метокси- і особливо етоксигрупи приводять до дуже сильного поглиблення кольору і в загальному сприятливо впливають на світлостійкість. Вплив цих залишків на стабільність до розчинників різний і в певних умовах знижує її.

Сульфогрупи в молекулах тонерів і лаків звичайно знаходяться у зв'язаному стані у вигляді солей барію, кальцію, мангану, рідше стронцію і плюмбуму. Це забезпечує нерозчинність пігментів у більшості органічних розчинників і присутність сублімації навіть у випадку низької молекулярної маси. Подібні пігменти звичайно нерозчинні або дуже мало розчинні у воді. Але вони не стійкі до дії лугів. Іноді деякі тонери, які являють собою натрієві солі, володіють достатньо низькою розчинністю у воді. Відтінок пігменту залежить від металу, при цьому натрієві солі жовті. Кальцієві і особливо манганатні солі мають більш виражений синій відтінок, ніж барієві. Сульфогрупа несприятливо впливає на світлостійкість. Цей ефект

сульфогрупи менш помітний у випадку манганатних солей, які іноді володіють хорошою світлостійкістю.

Аміногрупи містять тільки лаки і тонери з основних барвників, в яких аміногрупа необхідна для надання яскравості відтінку. Подібні пігменти чутливі до кислот і мають низьку світлостійкість. Навіть кращі в цьому ряду фосфорномолібденвольфрамкові тонери володіють помірною стійкістю до світла.

### Типи пігментів і прийнята термінологія

Першими органічними пігментами, які знайшли використання на практиці, були лаки. Такі пігменти не є чисто органічними похідними, так як вони утворюються у результаті осадження розчинного барвника на неорганічний субстрат. Тим не менше забарвлення лаків зумовлює органічна складова. Субстрат майже завжди безбарвний і частіше всього є гідроксидом алюмінію або сульфатом барію. Використовують також співосажену суміш гідроксиду алюмінію з сульфатом барію і білий пігмент (суміш гідроксиду алюмінію і сульфату кальцію). Лаками називають особливий тип пігменту, який складається головним чином з фарбуючої речовини, розчиненої в органічних розчинниках, і неорганічної основи або носія. Для лаків звичайно характерні яскравість кольору і більше або менше виражена прозорість в масляних фарбах. На практиці лаки готують зі спеціально підібраних водорозчинних барвників з яскравим відтінком, які можна легко перевести у нерозчинну форму. Більше значення мають лаки з кислотних деяких основних барвників.

Лаки завжди містять субстрат. Найбільш зручний для практики метод переведення розчинних барвників у відповідні пігменти осадженням барвників на субстрат. Але є пігменти, які виготовляються шляхом осадження розчинних барвників за відсутності субстрату. Їх також іноді називають лаками, що не зовсім точно. Лаки, які не містять субстрату, краще називати тонерами. Переваги таких пігментів порівняно зі справжніми

лаками полягає в їх більшій інтенсивності кольору. Початково вони використовувалися для тонування типографських фарб, звідси і їх назва.

Виробництво багатьох пігментів не обов'язково включає процес переведення барвника з розчинної в нерозчинну форму. Багато органічних пігментів не є ні лаками, ні солями і не містять субстрату. Пігментні властивості таких барвників зумовлені відсутністю груп, які надають розчинність. Ці сполуки не володіють кислим або основним характером, хоча і містять гідрокси-, аміно- або інші функціональні групи. Для того щоб забезпечити необхідні вимоги нерозчинності у воді і в органічних розчинниках, барвники повинні мати достатньо велику молярну масу і містити замісники, які покращують їх пігментні властивості, наприклад галогени або нітрогрупа. Пігменти такого типу володіють високою фарбуючою здатністю і їх ще називають тонерами.

#### Історична довідка

Розписи доісторичних печер частіше всього виконувалися забарвленими мінералами, такими як охри, гематити і лімоніти від червоного до коричневого кольорів. Для чорних тонів використовувалось деревне вугілля. Як пігменти в давнину використовувалися напівкоштовні руди більш яскравих відтінків: кіновар у Китаї, азурит і малахіт в Єгипті У давнину використовували також аурупігмент, ляпіс-блакить. Археологи зустрічають значні труднощі при датуванні першого практичного використання органічних пігментів. Це пов'язано, як правило, з низькою стабільністю пігментів органічної природи. Але можна з впевненістю сказати, що в давні часи художники гостро відчували необхідність у поповненні кольорової гами більш яскравими фарбами, рослинного і тваринного походження. Такі фарби, названі біологами пігментами, значно відрізняються від пігментів, які випускаються промисловістю барвників. Тільки незначна кількість старовинних фарб рослинного і тваринного походження є істинними пігментами, наприклад Індиго і Тірійський пурпур.

З живих організмів отримували головним чином водорозчинні барвники, більша частина яких використовувалася в давнину для фарбування текстилю. У ранню епоху людина навчилася переводити ці барвники у пігменти шляхом адсорбції їх на глині або крейдових матеріалах і надалі використовувати для декоративного оздоблення. Такі пігменти, які являють собою забарвлені барвниками субстрати, пізніше отримали назву лаки.

Перший пігмент під назвою лак було отримано з комах *Laccifer lacca* і широко використовувався в Індії і на Далекому Сході. Личинки комах виділяють смолу, з якої виділяють дві цінні речовини: шелак і лай-дай червоного кольору, який тривалий час знаходив застосування у фарбуванні і друці. Лай-дак складається в основному з двох лакаїнових кислот – полігідроксикарбокси-2-фенілантрахінонів. Якщо барвник сорбувати на неорганічному субстраті можна отримати пігмент, який назвали лаком. У подальшому цей термін, який виник від назви комах, отримав широке значення.

Основна частина природних барвників, які використовувалися протягом тисячоліть для отримання лаків, відноситься до похідних флавану і антрахінону. Незважаючи на низьку світлостійкість лаків на основі флавононів, деякі з них використовуються і сьогодні: жовте дерево, кверцитрон, персидська ягода, вельд. А лак на основі сандалу знаходить достатньо широке застосування. Більш стійкі лаки утворюються з природних антрахінонових барвників, особливо у випадку алізаринового Краппа, який з ХІХ століття стали отримувати синтетичним шляхом. До лакових барвників відноситься кошеніль і кермес. Карміновий лак на основі кошенілі має яскравий відтінок і досить часто використовується в практиці, особливо для художніх фарб.

Початкові методи отримання лаків, які ґрунтувалися на сорбції барвників на глині, кремнеземі, тальку, поступово витіснялися більш досконалими. Були відомі методи осадження барвників у вигляді нерозчинних солей або комплексів з алюмінієм, цинком, плюмбумом,

ферумом та іншими металами. Найбільш широко використовувалися похідні алюмінію, які отримували з галунів. Осадження здійснювали на різних мінеральних субстратах – глиноземі, бариті, гіпсі і крейді.

З моменту появи (1856 р.) перших синтетичних барвників для фарбування текстилю зрозумілу увагу було приділено і можливості їх використання для лаків. Число нових водорозчинних барвників швидко перевищило число природних барвників. Крім того, синтетичні барвники були значно більш яскравими і, як правило, більш стійкими ніж природні. Вони охоплювали більш широкий діапазон кольорових відтінків. З іншого боку, знання хімічної структури синтетичних барвників полегшило розробку методів отримання лаків на їх основі.

Кислотні барвники, які являють собою сульфокислоти і рідше карбонові кислоти, випускалися для використання у вигляді натрієвих солей. Осадження їх на субстраті здійснювали при дії розчинних солей барію, кальцію і свинцю.

Основні барвники у вигляді гідрохлоридів або інших водорозчинних солей осаджувалися таніном і блювотним каменем або природними силікатами, які одночасно діяли як осаджуючі агенти і як субстрати. Надалі стали використовувати бензойну, фосфатну кислоти, а також комплексні кислоти типу фосфорномолібденової. Лаки отримували також при взаємодії кислотних і основних барвників.

Протравні барвники – полігідроксиантрахінони і полігідроксиазопохідні перетворюються в нерозчинні алюмінієві комплекси реакцією з галунами або сульфатом алюмінію вже відомими методами отримання лаків на основі кошенілі і Крапа.

Швидкий розвиток асортименту водорозчинних барвників ля текстилю зробив необхідним відбір барвників, які придатні для лаків. Це диктувалося також тим, що переведення барвника в лак часто супроводжується зміною колористичних характеристик. Зокрема, для одного і того ж барвника

світлостійкість фарбування на шерсті відрізняється від світлостійкості лаку на основі того ж барвника.

Серед яскравих лаків кращими колористичними показниками володіють азопохідні з Р-солі. Так, для отримання лаків було вибрано Ксилідиновий пунцовий (*m*-ксилідин → Р-сіль) і пігмент яскраво-червоний (антранілова кислота – Р сіль). Ці азобарвники, які переводили в нерозчинні форми у присутності субстрату, були першими лаковими барвниками.

Ціленаправлений синтез спеціальних барвників для пігментів було почато тільки в кінці ХІХ ст. У 1899 р. було отримано один з перших барвників цього типу – Літолевий червоний (Тобіас кислота → 2-нафтол), барієві і кальцієві лаки якого мали хороші стійкості. Літолевий червоний мав значне значення на практиці, але пізніше був замінений новими барвниками подібного типу. Для отримання лаків спочатку використовували натрієву сіль. Згодом було встановлено, що лужноземельні солі Літолевого червоного не вимагають використання субстрату при виробництві пігментів і дозволяють отримувати пігменти з дуже високою фарбуючою здатністю. Цікаво відмітити, що натрієва сіль володіє поганою розчинністю у воді і сама по собі може використовуватися як пігмент.

На кінець ХІХ ст. як пігменти були запропоновані барвники, нерозчинність яких у воді забезпечувалася відсутністю кислотних або основних груп. Першими пігментами такого роду були червоні азобарвники на основі 2-нафтолу. З 2-нафтолу утворюються тільки червоні і оранжеві азобарвники. Для отримання жовтих пігментних барвників було запропоновано використовувати продукти взаємодії нітроариламінів з формальдегідом. З цього ряду найкращими властивостями володів Літолевий жовтий стійкий GG – похідний 4-хлор-2-нітроаніліну. Але він мав ряд недоліків. Наступним значним успіхом у розвитку пігментів було відкриття азобарвників на основі азоскладових, які містять рухливий атом гідрогену метиленової групи аліфатичного ланцюга. Крім ацетоацетиларилідних азопохідних цей клас включав і похідні фенілметилпіразолону.

Напередодні першої світової війни як пурпурні, сині і зелені органічні пігменти використовувалися тільки лаки триарилметанових барвників – похідних кислотних або основних барвників. Найбільш яскраве забарвлення мали лаки основних барвників. На жаль, танінові лаки цього класу не стійкі до дії світла. Після першої світової війни в Німеччині були розроблені більш стійкі Фаналеві лаки – солі основних барвників і фосфорновольфрамової кислоти. Потім з'явилися солі фосфорномолібденової і фосфорномолібденово-вольфрамової кислоти.

Напередодні другої світової війни значно поповнився асортимент червоних і жовтих пігментів. Якість більшості тонерів було покращено завдячуючи використанню лужноземельних резинатів, які не являючись наповнювачами, надають пігменту значну фарбуючу здатність, підвищують його яскравість і прозорість. З'явився ряд червоних азопігментів – похідних 2-гідрокси-3-нафтарилідів. Ці барвники, які вперше були синтезовані безпосередньо на рослинній тканині ароматним фарбуванням, стали випускатися потім і у вільному стані та використовуватися під загальною назвою перманентних червоних.

Виробництво жовтих пігментів з дихлорбензидину і ацетоацетарилідів почалося в 1935 р. Ці пігменти широко відомі під назвою бензидинових жовтих і складають значну частину промислових органічних пігментів.

У 1921 р. було взято патент на Пігмент зелений – залізний комплекс 1-нітросо-2-нафтолу. Але кольорова гама органічних пігментів була невелика. Значним внеском виявилось відкриття Фталоціаніну голубого (1935 р.) і Фталоціаніну зеленого (1939 р.). Фталоціанінові пігменти володіють чудовими властивостями. Фталоціанін купруму існує в двох кристалічних формах – червонуватій  $\alpha$  і зеленкуватій  $\beta$ . Відомі також жовтувато-зелені фталоціаніни, які являють собою хлоровані або бромовані похідні.

У випадку стійких барвників жовтого і червоного кольорів було запропонована використовувати кубові барвники. Деякі з них (індиго, індантрон, флаватрон) використовувалися в таких цілях і раніше. Більшість



кубових барвників володіють прекрасними стійкостями, але широкому їх використанню перешкоджає їх висока ціна і погана випускна форма. Розроблено ряд кубових барвників, які спеціально використовувалися як пігменти, наприклад периленові червоні і тетрахлортіоіндіго.

Запропоновано використовувати нові хімічні класи пігментів, які значно переважають за стійкостями, це похідні діоксазину, хінакрідону азометанів ізоіндолінового ряду.

### Порівняння органічних і неорганічних пігментів

Органічні пігменти конкурують з неорганічними, які включають кілька природних речовин, таких, як охра, і велику групу синтетичних сполук, які було відкрито задовго до синтетичних пігментів. За виключенням синтетичної кіноварі і сурику, відомого ще в середні віки, хімія синтетичних неорганічних пігментів почала розвиватися в 1704 р., коли була відкрита берлінська блакить. У наступне століття було отримано синій кобальт. На початку XIX століття було отримано жовтий свинцевий крон, жовтий кадмій, ультрамарин, зелений оксид хрому і синтетичні оксиди феруму жовтого, коричневого і чорного кольорів, а потім – жовтий цинковий крон. Деякі цінні неорганічні пігменти синтезовані недавно – це кадмій червоний, оранжевий свинцево-молібдатний крон, жовтий титано-нікелевий пігмент.

Так як неорганічні пігменти мають достатні стійкості і високу покривельну здатність, якість фарб на їх основі (особливо покривельних) значно вища, ніж органічних пігментів, менш стабільних і більш прозорих за однакової інтенсивності кольору. Неорганічні пігменти дешевші, ніж органічні. Але останні володіють більшою фарбуючою здатністю. З іншого боку, неорганічні пігменти менш багаточисельні і мають вузьку кольорову гаму порівняно з органічними, які володіють крім того більш яскравими відтінками. Необхідний відтінок можна отримувати вже з одного органічного пігменту, тоді як неорганічні пігменти навіть у сумішах не завжди дозволяють досягнути цього.

Так як найбільш дешеві червоні неорганічні пігменти – оксиди феруму – володіють тусклим відтінком і низькою інтенсивністю, перші дослідження були направлені на розробку червоних органічних пігментів. Велике практичне значення мали нерозчинні азопігменти на основі  $\beta$ -нафтолу, які успішно використовувалися як лаки.

Гама жовтих неорганічних пігментів достатньо багата. Найбільш важливі крони мають достатньо яскраві відтінки і доволі високу інтенсивність. Але їх світлостійкість не достатньо задовільна. Вони чорніють під дією гідрогенсульфіду, змінюють свій колір на червоний під дією лугів і досить токсичні. Це пояснює достатню конкуренцію між жовтими органічними і неорганічними пігментами.

Берлінська блакить і Ультрамарин – основні неорганічні пігменти синього кольору мають хорошу стійкість, а Берлінська блакить також і хорошу інтенсивність. Але остання розкладається під дією лугу, а ультрамарин не стійкий до дії кислот. Ці два пігменти практично витіснені фталоціаніновим голубим. Аналогічно зелені пігменти, які отримують змішуванням синіх і жовтих, усе більше замінюються фталоціаніновим зеленим.

Коричневі, чорні і сірі відтінки майже виключно представлені неорганічними пігментами. На практиці використовують кілька коричневих органічних пігментів. Але вони незважаючи на високу інтенсивність, не здатні конкурувати з дуже дешевими коричневими оксидами феруму. З іншого боку, малочисельні чорні органічні пігменти використовуються надзвичайно рідко і тільки в тих випадках, коли газові сажі непридатні. Газові сажі - чорні пігменти, які використовуються найбільш часто.

При виробництві типографських фарб більшість мінеральних пігментів замінені органічними, єдиними пігментами, які здатні забезпечити високу інтенсивність, яскравість і прозорість. З іншого боку, коли необхідні високі стійкості до нагрівання, наприклад забарвлення скла або кераміки, неорганічні пігменти незамінні. Разом з тим для фарбування полімерних

матеріалів необхідні термостійкі органічні пігменти з широкою кольоровою гамою.

Білі неорганічні пігменти, які випускаються і використовуються в значних обсягах, не мають аналогів в органічному ряді. Найбільш старовинний пігмент – свинцеві білила мають обмежене використання через високу токсичність. Оксид цинку і літопон почали витіснятися ще в XIX столітті, але на сьогодні не втратили значення. Діоксид титану вперше випущено в 1924 р. в формі анатазу, але він поступився місцем рутинілу, який володіє кращою покрівельною здатністю. Рутиніл за значенням займає перше місце серед білих пігментів. Діоксид титану і менше оксид цинку і літопон використовується з органічними пігментами для багатьох цілей, особливо для виробництва фарб і фарбування полімерів. Фактично, за виключенням типографських фарб, органічні пігменти рідко використовуються у чистому вигляді. Основна перевага органічних пігментів – чудова інтенсивність кольору – дозволяє широко використовувати їх для тонування часто більших кількостей білого пігменту.

#### Сфери використання органічних пігментів

Органічні пігменти мають різноманітні сфери застосування. Частіше всього вони використовуються у вигляді суспензій у рідкому зв'язуючому для виготовлення типографських фарб і покрівельних сумішей.

Покрівельні суміші включають олійні фарби, нітроцелюлозні лаки; емалі на основі смол (алкідних, сечо-, виноформальдегідних, фенолформальдегідних і ін.), а також природних і синтетичних еластомерів; фарби на основі полівінілацетатної емульсії, спиртових оліф; вапнякові і клеєві фарби. Особливо жорсткі вимоги виставляються до емалей на основі алкідних смол, які використовуються для фарбування автомобілів. Органічні пігменти для таких емалей повинні бути яскравими і мати чудові стійкості.

Органічні пігменти найчастіше використовуються для приготування типографських фарб, які являють собою суспензії пігменту в зв'язуючому, але значно більш концентровану. Типографські фарби використовують у

механічних процесах друку: літографії, офсеті, ротогравюрі і флексографії. Сюди ж відноситься виробництво шпалер і пакувального матеріалу.

Пігменти значною мірою почали витіснити барвники в традиційних сферах їх використання. Розширюється фарбування пігментами синтетичного шовку і синтетичних волокон в масі. Пігмент додають у вигляді тонкої водної дисперсії до віскози перед формуванням волокна. Таким же чином легко здійснити фарбування ацетатного шовку в масі. З іншої сторони, забарвлені синтетичні волокна (наприклад, поліаміди) отримують продавлюванням розтопленої маси полімеру через фільтри. У цьому випадку пігменти повинні володіти стійкістю до високих температур.

Сьогодні широко використовуються процеси друку на текстильних матеріалах. У цьому процесі, який нагадує графічний друк, використовують суспензію пігменту в емульсії на основі смол. Зв'язуючі речовини після фарбування піддаються отвердженню.

Замість класичного методу фарбування шкіри також часто використовують метод напилення нітроцелюлозних лаків або казеїнових фарб, які містять органічні пігменти.

Перші пластмаси, наприклад фенолформальдегідні, зафарбовувалися досить легко класичними пігментами. Бурхливий розвиток полімерних матеріалів відкрив додаткові можливості для використання пігментів. Через це виникла необхідність відбору пігментів з заданими властивостями і пошуку якісно нових органічних пігментів. На сьогодні розроблені пігменти для фарбування полівінілхлориду, полістиролу, поліетилену, поліпропілену та інших матеріалів.

Органічні пігменти використовують також у виробництві художніх фарб, кольорових олівців і крейди, кольорової глини для ліпки, для фарбування мила, парафіну і у косметичі.

#### Вимоги до органічних пігментів

Найважливішою характеристикою пігменту є його колір. Він повинен бути яскравим. Це важливо для створення сумішей пігментів. Наприклад, при

трикольоровому друці необхідний відтінок можна отримати за допомогою трьох пігментів.

Найбільша інтенсивність кольору необхідна для типографських фарб. Ця якість пігментів необхідна і для інших випадків. Спочатку вважали, що тонери мають значну інтенсивність. Тому її знижували додаванням наповнювачів. З тієї же причини деякі яскраві пігменти отримували у вигляді лаків, проводячи стадію азосполучення у присутності неорганічного субстрату. Сьогодні від пігментів вимагають все більшої інтенсивності.

Кольорова характеристика пігменту у забарвленому середовищі залежить не тільки від його хімічної структури, але і від фізичної форми, в якій він знаходиться, а також від природи самого середовища. Пігменти повинні легко диспергуватися в середовищі, яке може бути зв'язуючим, пластмасою або еластомером. Здатність до диспергування визначається розміром і структурою пігментних частинок, їх агломерацією і органофільними і гідрофільними властивостями поверхні. Бажано, щоб пігмент являв собою тонкий і малоагрегований порошок, а його агломерати легко дезагрегувалися. Щоб запобігти обриву нитки при формуванні, фарбування синтетичних волокон в масі необхідно проводити дрібнодисперсними пігментами. Легкість розмолу необхідна у випадку пігментів для друкарських і типографських фарб, при цьому бажано, щоб максимальна інтенсивність кольору досягалася б за мінімальний час розмолу.

Важливою характеристикою пігменту є світлостійкість, особливо в тому випадку, коли забарвлений матеріал тривалий час піддається дії яскравого сонячного світла. На практиці іноді використовують пігменти з більш низькою світлостійкістю, але які мають інші цінні властивості.

Світлостійкість часто визначається природою середовища, в якому було дисперговано пігмент. Наприклад, бензидинові жовті і Лак червоний С більш світлостійкі у гумі, ніж у звичайних і типографських фарбах. З іншого боку, пігменти володіють меншою світлостійкістю в менш насичених тонах,

ніж в більш насичених. Пігменти для покрівельних фарб повинні бути стабільними не тільки до дії світла, але і до погоди.

Стійкі до нагрівання пігменти необхідні для емалей гарячої сушки і фарбування пластмас з високими температурами топлення. Органічних пігментів, які не змінюють своїх характеристик при температурі понад 150°C, досить мало. Існують деякі пігменти, які витримують короткочасний нагрів до 200°C, а іноді і вище. Але такі хімічно стабільні при високих температурах пігменти іноді змінюють свій відтінок в результаті переходу одної кристалічної структури в іншу. Крім того, майже всі пігменти (особливо для типографських фарб) не повинні сублімуватися.

Ідеальний пігмент не повинен розчинятися в жодному середовищі. Звичайно ця вимога здійснюється не повністю, і на практиці вимоги до розчинності визначаються сферою використання пігменту. Водостійкість вимагається не тільки для водних фарб, але і майже у всіх інших випадках. За виключенням деяких слабозрчинних у воді тонерів (а саме, натрієвих) пігменти зовсім нерозчинні у воді. Але деякі пігменти з вираженими гідрофільними властивостями можуть вимиватися водою за рахунок утворення колоїдних суспензій. Інші при контакті з водою змінюють відтінок у результаті гідратації. Подібні пігменти непридатні для офсетного друку.

Зрозуміло, що пігментні фарби на основі висихаючих олій не повинні розчинятися у зв'язуючому. Стійкість до різних розчинників – необхідна якість пігментів і особливо нітроцелюлоз них, спиртових і гліфталевих лаків. Необхідно, щоб вони не вимивалися спиртом, ацетоном, бутилацетатом, толуеном, ксиленом, гліколевим етером і гідрокарбонами. Пігменти, які використовуються у текстильному друці, не повинні змінюватися при хімічній чистці перхлоретиленом. Відсутність розчинності в пластифікаторах – важлива властивість пігментів, які використовуються в пластифікованих лаках і для фарбування пластифікованих пластмас. Пігмент повинен бути особливо стійким до пластифікаторів полівінілхлориду (зокрема, до діоктилфталату), які володіють високою здатністю до розчинення.

Відсутність розчинності в ще більш ефективних розчинниках типу диметилформаміду звичайно не вимагається. Пігментів, нерозчинних у диметилформаміді, дуже мало, тим не менше в деяких випадках (акрилові тканини) вони можуть представляти практичний інтерес.

Інші вимоги до пігментів пов'язані з відсутністю розчинності в органічних середовищах. Пігменти, які використовуються для фарб, як правило, повинні бути стійкими до повторного нанесення. Під наслідками мається на увазі відсутність дифузії пігменту з нижнього шару у верхній шар пігменту іншого кольору. Міграційна стабільність пігментів важлива також при фарбуванні пластмас і еластомерів. Під міграцією розуміють дифузію диспергованого пігменту всередину забарвленого матеріалу або інший матеріал, який знаходиться з ним у контакті. У випадку деяких пігментів для типографських фарб на надрукованій поверхні з'являються дрібні частинки пігменту, які забруднюють руки. Такого роду дефекти фарби (порошкування) дуже небажані. З цим явищем дещо пов'язане бронзування пігментів, яке пояснюється зміною ступеня відбиття світла різними за відтінком ділянками друку в залежності від кута споглядання. Цей ефект іноді знаходить застосування на практиці, але звичайно небажаний.

Пігменти для фарб повинні володіти високою покривельною здатністю (непрозорістю). Звичайно вважають, що органічні пігменти мають значно меншу криючу здатність, ніж неорганічні. Це твердження помилкове, якщо порівнювати фарби, які містять однакову за масою частки пігментів. Але на практиці внаслідок значно більш високої інтенсивності кольору органічні пігменти використовують в менших концентраціях. Звичайно їх використовують в поєднанні з білим пігментом, наприклад з діоксидом титану, який дозволяє досягнути необхідної непрозорості фарби. У деяких випадках, навпаки, вимагається деяка прозорість пігменту, наприклад для типографських фарб, особливо для триколіорового друку. Необхідної прозорості органічних пігментів можна досягнути зміною умов їх отримання або введенням резинатів.

Здатність абсорбувати оливи (у загальному випадку – розчинники) – одна з важливих якостей пігменту, яка визначає реологічні властивості типографських і інших фарб. Звичайно ця здатність не повинна бути дуже вираженою, так як типографська фарба на основі пігменту з високою оливоємністю може стати непридатною через її високу в'язкість.

Стійкість до лугів вимагається тільки для пігментів, які використовуються для фарбування вапна, силікатів, мила, пакунків для лужних матеріалів. Стійкістю до лугів повинні володіти також пігменти для фарбування віскози в масі і текстильних матеріалів, які зазнають дії лугів.

Кислотостійкість необхідна, якщо фарбування пігментів проводиться в кислому середовищі і в тому випадку, коли зафарбовані вироби зазнають дії кислих парів.

Жоден з пігментів не може одночасно забезпечити всі необхідні вимоги. Тому синтезовано значне число пігментів, які мають різну хімічну будову і властивості.

#### Вплив фізичного стану пігментів на їх відтінок

Колір пігменту залежить не тільки від його хімічної структури, але і від його фізичного стану та природи середовища.

У всіх випадках диспергований у певному середовищі пігмент знаходиться у вигляді мікрокристалічних частинок різного розміру і ступеня агрегації, які відбивають і розсіюють світло, яке на них падає. Більшу роль відіграють показник заломлення пігменту і поверхня його частинок. Оптичні характеристики пігменту залежать також від характеру середовища, в якому він диспергований. Якщо показник заломлення пігменту вищий, ніж у середовища (випадок, який зустрічається найчастіше), то відбувається часткове відбивання світла від поверхні пігменту. Чим вища різниця між показниками заломлення пігменту і середовища, тим більша ступінь відбивання і тим більш непрозорим буде пігмент.

Крім того, покривельна і фарбуюча здатність пігменту залежить від форми і розміру його частинок. Непрозорість і інтенсивність збільшується зі



зменшенням розміру частинок через збільшення його поверхні. Але ця тенденція стає зворотною за розміру частинок менших від довжини хвилі світла.

Всі ці фактори дещо впливають на характер поглинання світла пігментом і приводить до зміни його спектральних характеристик. Відтінок, яскравість, покривельна здатність і інтенсивність можуть суттєво змінюватися у відповідності з розміром пігментних частинок і природою матеріалу, який зафарбовують.

З іншого боку, для органічних пігментів досить часто спостерігається явище поліморфізму. Різні кристалічні форми хімічно ідентичних пігментів можуть дуже сильно відрізнятися відтінком. Це пов'язано з різним значенням коефіцієнтів заломлення мікрокристалів пігменту. Форма кристалів і ступінь кристалічності можуть впливати і на інші властивості пігменту, особливо на світлостійкість. У багатьох випадках серед різних кристалічних форм стабільними можуть бути тільки деякі і тільки одна – представляти інтерес відтінком і властивостями.

На практиці використовують різні поліморфні форми пігментів. Наприклад, для фталоціаніну голубого відомі червонувато-синя  $\alpha$ -форма і зеленкувато-синя  $\beta$ -форма. Лінійний *транс*-хінакрідон випускається у вигляді червонувато-фіолетової  $\beta$ - і червоної  $\gamma$ -форм.

Вплив фізичної структури на відтінок іноді значно вищий, ніж батохромна зміна кольору при введенні додаткових замісників у молекулу пігменту. Це досить часто пояснює неможливість передбачення зміни спектральних характеристик під дією нових замісників. У дійсності спроби модифікувати пігмент шляхом введення батохромного замісника іноді приводить до зворотного ефекту – гіпсохромного зміщення кольору.

Це явище пояснюється одночасною зміною кристалічної структури. Характерні приклади було отримано для діоксазинових і азопігментів.

Згадані відмінності у відтінках тонерів, які являють собою металічні солі одного і того ж кислотного барвника, також викликані відмінністю

фізичного стану пігментів. Це підтверджується тим, що піридинові розчини всіх солей Літолевого червоного мають однакові спектри поглинання.

#### Вплив методів отримання на властивості пігментів.

Так як фізична структура пігментів залежить від умов їх отримання, легко зрозуміти, що при виробництві пігментів слід ретельно виконувати технологічний режим. Тільки у цьому випадку можна отримати пігмент з заданим відтінком і властивостями.

Жорсткі умови виставляються вже до чистоти проміжних напівпродуктів. Наприклад, якщо при отриманні азопігменту вихідна діазо складова містить незначні домішки іншого аміну, то барвник, який утворюється як домішка, буде забруднювати цільовий пігмент, змінюючи його властивості і відтінок. В інших випадках утворення нерозчинних і безбарвних побічних продуктів, які можуть вплинути на технологічні властивості пігменту або відігравати роль наповнювачів, які знижують фарбуючу здатність. Видалення таких домішок з готового пігменту являє собою важку задачу. Наприклад, у певних умовах очистку можна здійснити обробкою органічними розчинниками. Але такі затратні методи можуть викликати також несприятливі зміни фізичної структури пігменту.

У залежності від умов отримання один і той же пігмент заданої чистоти і індивідуальної хімічної структури може дати різні відтінки. Типовим прикладом є Толуїдиновий червоний (СІ Пігмент червоний 3), який випускається під великим числом фабричних марок від жовтувато-яскраво-червоного до синьо-червоних кольорів. Відмінність випускних форм не є наслідком поліморфізму, оскільки усі вони відносяться до однієї і тієї самої кристалічної різновидності. Різні марки відрізняються розміром пігментних частинок і ступенем їх агрегації. Найбільш дрібні частинки мають жовтуватий відтінок і більш високу інтенсивність. Таке явище пояснюється різними умовами проведення процесу азосполучення діазотованого 3-нітро-4-толуїдину з 2-нафтолом. Утворення різних різновидностей пігменту залежить від концентрації вихідних розчинів азо- і діазоскладових,

температури, рН і швидкості азосполучення, від присутності поверхнево-активних речовин (їх кількості і природи), кінцевого нагріву реакційної маси після азосполучення. Вплив цих факторів практично завжди спостерігається при виробництві усіх азопігментів і робить необхідним точне дотримання рецептури.

Дотримання технологічних норм необхідне і при виробництві пігментів інших класів. Умови отримання таких пігментів часто можуть бути більш складними, ніж у випадку азопохідних, так як барвники нерідко утворюються у формі, які непридатні для використання як пігменти. Вони повинні зазнавати пігментування, яке звичайно включає кислотне пастування або сольове розмелювання. При кислотному пастуванні пігмент розчиняють в концентрованій сульфатній кислоті і потім осаджують водою. Сольовий розмол передбачає розмелювання барвника на кульовому млині у присутності неорганічної водорозчинної солі, яка пізніше видаляється відмивкою водою. В деяких випадках розмол здійснюють в присутності органічного розчинника або проводять обробку пігменту гарячою органічною рідиною.

При отриманні пігментів часто використовують диспергуючі агенти аніонного або неіонного характеру, рідше катіонної природи. Використання таких агентів, особливо у випадку азопігментів, дозволяє отримати тонку дисперсію вихідної важкорозчинної азоскладової. Поверхнево-активні компоненти також відіграють важливу роль при утворенні тонких частинок пігменту. Але необхідно їх використовувати обережно. Поверхнево-активні речовини досить важко видалити промивкою. Вони сильно адсорбуються на пігменті і тим самим можуть змінювати його технологічні властивості. Органічні пігменти звичайно володіють гідрофобним характером. Адсорбована поверхнево-активна речовина може зробити пігмент гідрофільним. Іноді така зміна властивості використовується на практиці, але, як правило, вона небажана. З іншого боку, присутність поверхнево-активних речовин, навіть неіоногенного характеру, приводить до небажаних

змін діелектричних властивостей ізолятора, який пофарбовано пігментом і який містить ці речовини.

Іноді синтез пігментів здійснюють у присутності резинату натрію, який виступає як поверхнево-активна речовина. Але частіше всього цю сіль перетворюють у нерозчинний металовмісний резинат, який вводять в пігмент. Це сприятливо впливає на властивості пігменту. Першими пігментами, які містили резинати, були літо леві червоні і літо леві рубінові, які отримували спільним осадженням тонера і резинату одним і тим самим металом. Переваги такої операції полягають в наданні пігменту м'якої текстури, одночасному підвищенні яскравості і прозорості пігменту, а також зниженні його бронзування. Резинати не є наповнювачами, так як часто в їх присутності спостерігається не зменшення, а підвищення фарбуючої здатності пігменту (до певної концентрації резинату). На даний час введення резинатів широко використовується на практиці не тільки для пігментів-тонерів, але і для пігментних барвників, наприклад Толуїдинового червоного і хінакрідонів. Часто замість каніфолі використовують її модифіковані похідні (особливо гідрогенізовані каніфолі). Іноді використовують і інші натуральні або синтетичні смоли.

У більшості випадків виробництво пігменту завершується водною обробкою. Якщо пігмент постачається споживачу у вигляді порошку, то для збереження фізичної структури проводять суспендування пігменту у воді. Потім суспензію відфільтровують, пігмент промивають, сушать і піддають розмолу. Слід прийняти до уваги, що в цих операціях можливі зміни фізичної структури пігменту. Тому для очистки пігменту його промивають від усіх розчинних домішок, які присутні в маточному розчині, особливо від мінеральних солей, які при сушці можуть сприяти склеюванню часток.

Найчастіше сушку пігменту проводять в циркуляційних сушках теплим повітрям. Необхідно контролювати температуру сушки, яка звичайно не повинна перевищувати 65-70°C, незважаючи на те, що пігмент може бути стабільний і при більш високих температурах. Деякі пігменти вимагають

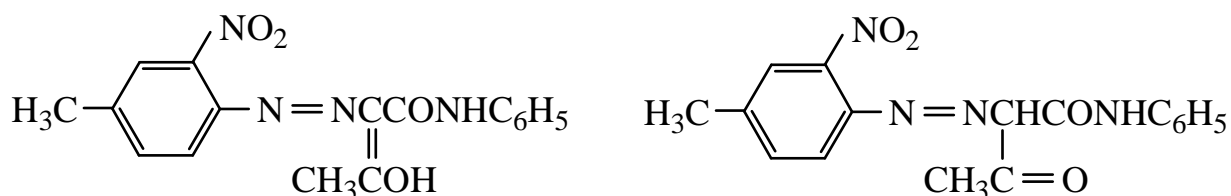
дуже ретельного контролю температури сушки. Це необхідно, щоб вони набули кінцевий відтінок і володіли необхідними властивостями. Використання розпилюючих сушок дозволяє автоматизувати процес. За виключенням останнього випадку, висушений пігмент отримують у вигляді шматків, які легко розмелюються. Шматки розмелюють на дезінтеграторах, при цьому процес необхідно проводити дуже ретельно. Це відносно легко вдається у випадку пігментів з м'якою і затrudнене для пігментів з жорсткою текстурою. У всіх варіантах частинки пігменту агломеровані і містять повітря.

Як правило, після сушки і розмолу пігмент частково втрачає фарбуючу здатність. Для того щоб подолати цей недолік, пігменти іноді поставляють споживачу в формі водної пасти (промитої або, якщо необхідно, розбавлений осад з фільтр-пресу). Але такі пасти незручні для використання, вони здатні розшаруватися при зберіганні і утворювати шкірку при підсиханні в негерметичних контейнерах. Найкращий спосіб, який дозволяє запобігти втраті фарбуючої здатності пігменту, полягає в переведенні останнього безпосередньо з водної фази в органічний розчинник, в якому буде використовуватися пігмент. Такий метод, який називають процесом змивання (флешинг-процес), широко використовується для типографських фарб. Він включає змішування волого осаду пігменту у змішувальній ванні з оливковим розчинником, наприклад з літографською оліфою. В результаті пігмент переходить в органічну фазу, а водний шар відділяється. Такий метод дозволяє зберегти початковий тон пігментних часток. Пігмент, який отримують таким чином, має в типографських фарбах значно більш високу фарбуючу здатність, ніж висушений і розмолотий.

#### Будова, методи синтезу і властивості органічних пігментів

Клас *ацетоацетарилідних азонігментів* включає пігменти від зеленкувато-жовтого до оранжевого кольорів. Першим представником цього класу сполук, який отримав практичне застосування був Ганза-жовтий G (*m*-нітро-*n*-толуїдин → ацетоацетанілід).

Сполучення ацетоацетанлідів з солями діазосполук проходить по активній метиленовій групі аліфатичного ланцюга, яка активована двома карбонільними групами. Так як ацетоацетариліди сполучаються в фенольній формі, будову азосполук звичайно подають в фенольній формі, але деколи і в кетонній.



Дана група барвників включає значне число азопігментів.

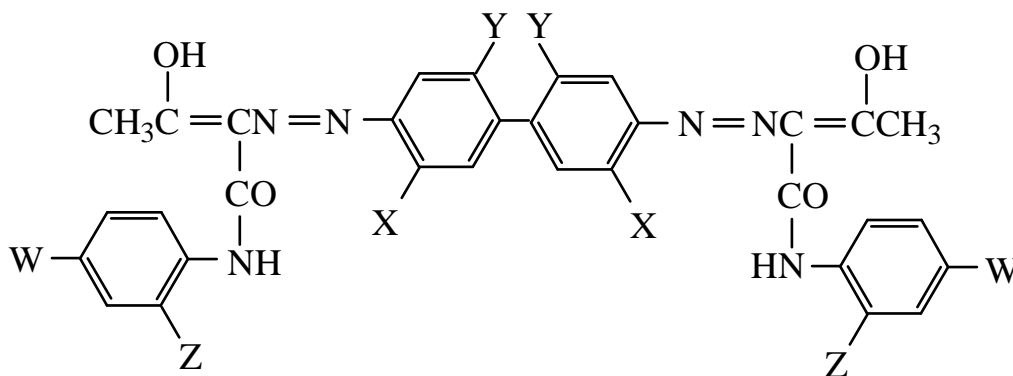
До ацетоарилідних пігментів відносять симетричні дисазосполуки. Одні з них отримують азосполученням 2-х молів діазотового аміну з біфункціональним ацетоацетарилідом, інші – азосполученням з тетразотового діаміну з 1-м молем ацетоацетариліду. Більш важливі пігменти другого типу, які синтезують з 3,3'-дихлорбензидину. Вони отримали назву бензидинові жовті.

Усі ці пігменти отримують звичайними методами. Незважаючи на те, що азосполученню ацетарилідів сприяє лужне середовище, майже у всіх випадках реакцію необхідно проводити або в нейтральному середовищі у присутності крейди, або в кислому з використанням кислого ацетатного буферу. Це необхідно для отримання пігментів з хорошими властивостями. Частіше всього азосполучення здійснюють введенням розчину діазосполуки в суспензію ариліду, яку попередньо отримують переосадженням ариліду з лужного середовища при підкисленні. Переосадження іноді проводять у присутності поверхнево-активної речовини. Отриманий таким чином азобарвник може відразу бути використаний як пігмент без будь-яких подальших обробок. Іноді реакційну суміш після закінчення азосполучення корисно нагріти при певній температурі і рН.

Достатніми стійкостями володіють також деякі барієві солі ацетоацетарилідних азобарвників на основі сульфованих діазоскладових. Вони мають дещо нижчу фарбуючу здатність, але рекомендовані для

фарбування полівінілхлориду. Частіше всього їх синтез здійснюється на основі 2-нітроанілін-4-сульфонатної кислоти.

Сполучення тетразотованих бензидинів (1 моль) з ацетоацетарилідами (2 моль) приводить до утворення дисазопігментів, які відомі під назвою бензидинових жовтих. Незаміщений бензидин не використовується. Найчастіше використовують 3,3'-дихлорбензидин, рідше *o*-толідин або *o*-діанізидин. З двох останніх отримують оранжеві пігменти.



Де: X = Cl, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>; Y = H, OH; Z = H, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>; W = H, CH<sub>3</sub>.

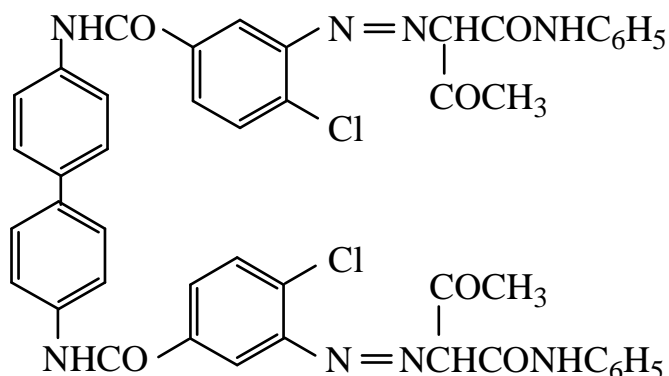
Деякі цікаві пігменти можна отримати азосполученням ацетоацетарилідів тетразотованими амінами небензидинового ряду, наприклад з 1,5-діаміноантрахіноном, 4,4'-дихлор-3,3'-діамінобензилем.

Збільшення розмірів молекули пігменту підвищує його міграційну стійкість в полівінілхлориді, а збільшення числа амідних зв'язків значно поліпшує стійкості. З іншого боку, синтез таких азопігментів важчий через понижену розчинність вихідних компонентів. Особливо важким є проведення другого азосполучення діазонієвої солі з утвореним нерозчинним моноазобарвником. Це можна подолати якщо проводити синтез низькомолекулярного азобарвника, а надалі дві його молекули сполучати карбоксамідним зв'язком.

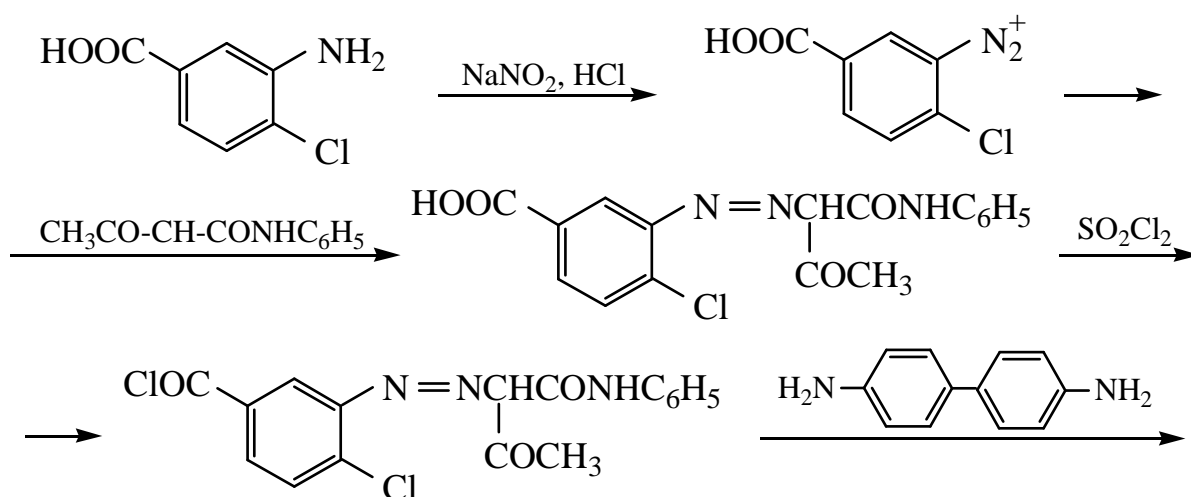
Азобарвники, які містять карбоксильну групу, перетворюють в хлорангідриди і вводять в реакцію з амінами, діамінами в органічному розчиннику. Цей метод використовується головним чином для синтезу червоних дисазопігментів на основі 2-гідрокси-3-нафтарилідів. Він використовується також для виробництва жовтих пігментів з

ацетоацетарилідів. Ароматичні ядра таких сполук можуть містити алкільну, алкокси- або нітрогрупу. Молекулярна маса таких пігментів може досягати 900-1100.

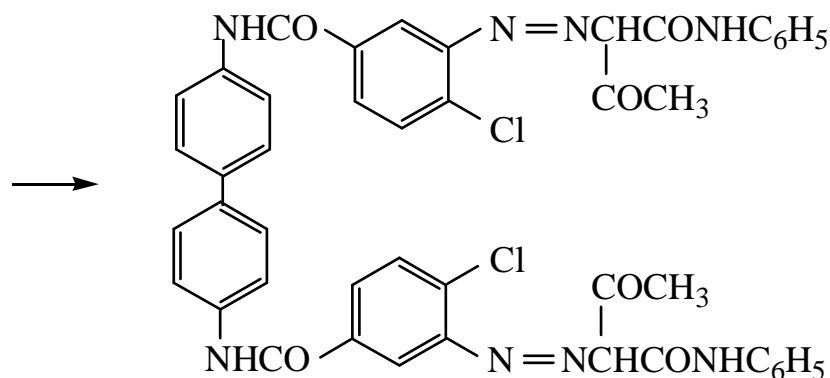
Наприклад, для того щоб отримати пігмент,



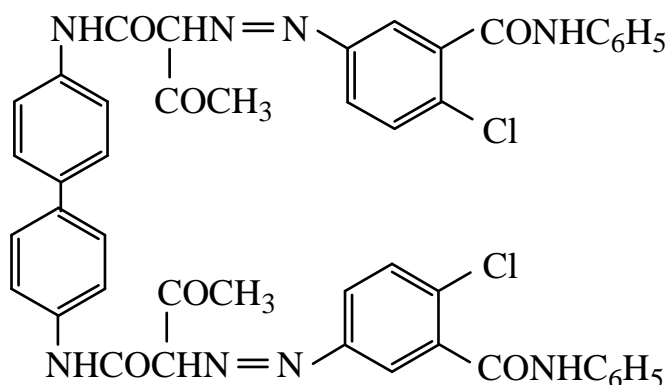
діазотують 4-хлор-3-амінобензойну кислоту і сполучають з ацетоацетарилідом. Отриманий моноазобарвник фільтрують, промивають, сушать і загрузають в хлорбензен. Суспензію нагрівають і оброблюють хлористим тіонілом при кипінні реакційної маси. Хлорангідрид карбонової кислоти, який утворився, фільтрують, промивають і після сушки суспендують в хлорбензені, додають бензидин (1 моль на 2 моль хлорангідриду) і невелику кількість піридину як каталізатора. Реакційну масу кип'ятять, фільтрують, промивають і сушать.





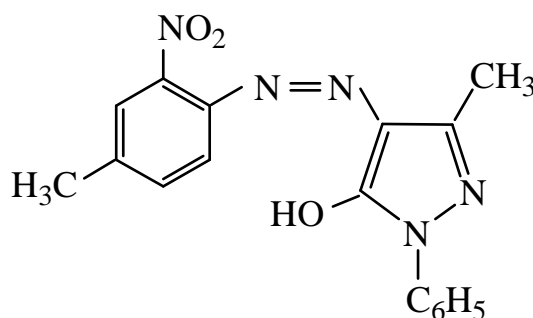


4-Хлор-3-амінобензойну кислоту використовують для отримання пігменту:

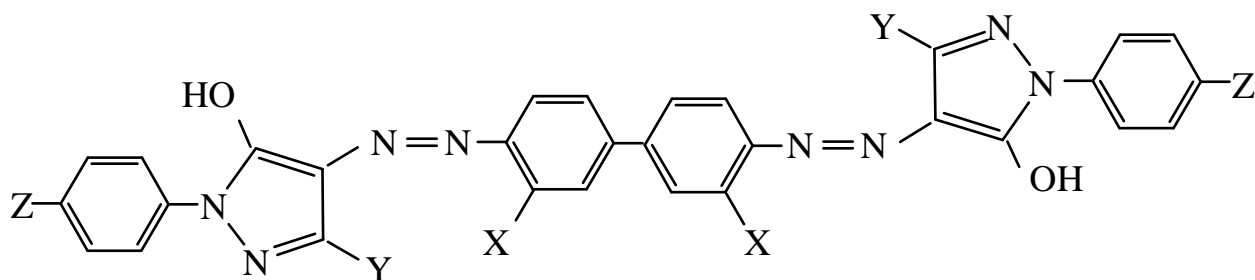


Для цього діазотують і азосполучають 2 моля діазосполуки з 1-м молем азоскладової. Як азоскладову використовують заміщені 1,4-біс(ацетоацетил)фенілендіаміни (2,5-диметил-, 2-метил-5-хлор-, або 2,5-дихлорпохідні). Дисазобарвник виділяють, обробляють хлористим тіонілом, а хлорангідрид карбонової кислоти вводять в реакцію, наприклад, з толуїдином.

Крім жовтих азопігментів на основі ацетоациларилідів відомі також пігменти з іншими азоскладовими. Це в першу чергу *похідні піразолону*. Прикладом моноазопохідних піразолону є Пігмент оранжевий 6:



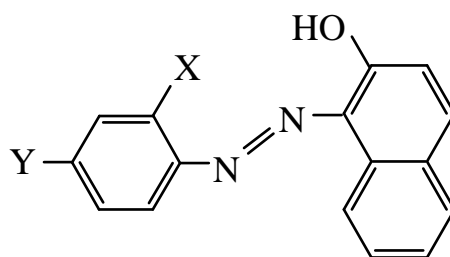
Звичайно недоліком моноазопігментів цього класу є помітна розчинність в органічних розчинниках. Дисазобарвники більш стійкі до розчинників і знаходять більш широке застосування. Їх синтезують з 3,3'-дихлорбензидину або інших заміщених 4·4'-діамінодифенілів і вони забарвлені в оранжевий і червоні кольори. Будову цих пігментів можна подати загальною формулою:



Де: X = Cl, OCH<sub>3</sub>; Y = CH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; Z = H, CH<sub>3</sub>. Червоні пігменти піразолонового ряду отримують з похідних діанізидину і 1-феніл-5-піразолон-3-карбоксилату.

*Азопохідні 2-нафтолу* від оранжевого до каштанового кольорів в практичному використанні мають таке ж значення, як і фталоціанінові. Їх виробництво складає ~20% від випуску всіх органічних пігментів. Цей клас барвників включає 1) пігменти, в яких діазоскладова не містить груп, що надають розчинність; 2) тонери і лаки, в яких діазоскладова має сульфо- або карбоксильні групи.

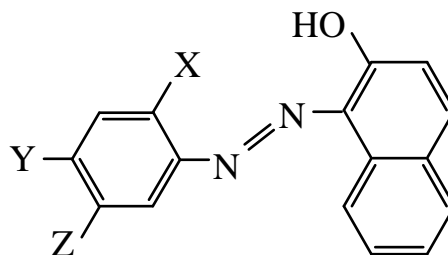
Майже всі оранжеві і червоні пігменти цього класу мають загальну формулу:



Де: X = H, CH<sub>3</sub>, Cl, NO<sub>2</sub>; Y = H, CH<sub>3</sub>, Cl, NO<sub>2</sub>.

Дані пігменти дешеві і використовуються для виробництва олійних і емульсійних фарб.

Тонери і лаки цього класу сполук теж забарвлені в оранжеві і червоні кольори і мають загальну формулу:

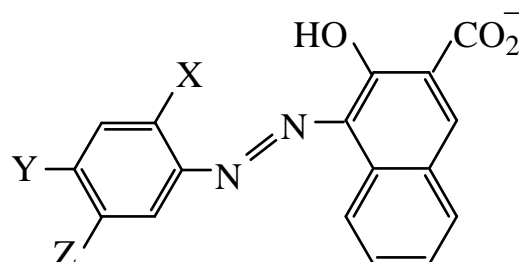


Де: X = H, CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>-</sup>; Y = H, CH<sub>3</sub>, Cl, SO<sub>3</sub><sup>-</sup>; Z = H, CH<sub>3</sub>, *iso*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, Cl, CO<sub>2</sub><sup>-</sup>; Метал = Na, Ca, Sr, Ba.

Такі сполуки утворюються у вигляді натрієвих солей при азосполученні 2-нафтолу в лужному середовищі. Після відділення барвника його перетворюють в тонер дією хлориду кальцію або барію. Якщо передбачена стадія резонування, тоді перед осадженням пігменту в розчин додають каніфольну оливу, яка виділяється в осад у вигляді резинату того ж металу. Такі пігменти більш стабільні до дії розчинників, але менш стійкі до світла і лугів. Тонери цього класу використовують для типографських фарб і для фарбування гуми.

*Азонігменти на основі 2-гідрокси-3-нафтоїної кислоти* забарвлені від ясно-червоного до каштанового кольорів, але найбільш цікаві з них мають рубінове забарвлення. Так як діазоскладовими завжди виступають аміносульфо кислоти, азобарвники окрім карбоксильної групи містять і сульфогрупу. Тому пігменти на їх основі є металічними солями лужноземельних металів і мангану, тобто тонерами. Властивості цих тонерів подібні до властивостей похідних 2-нафтолу, але вони мають значно вищу світлостійкість.

Загальна формула таких пігментів:

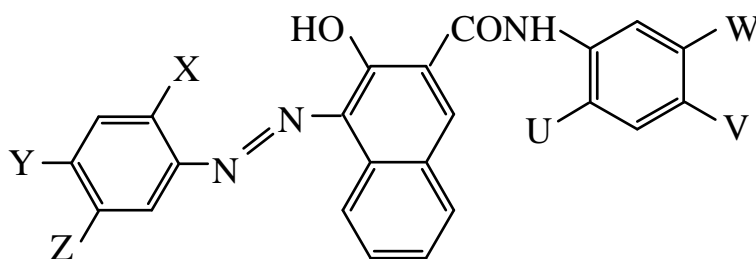


Де: X = H, OCH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>-</sup>; Y = H, CH<sub>3</sub>, Cl, SO<sub>3</sub><sup>-</sup>; Z = H, CH<sub>3</sub>, Cl, CO<sub>2</sub><sup>-</sup>;

Метал = Ca, Sr, Ba, Mn.

Пігменти цього класу використовуються для виготовлення типографських фарб і для фарбування пластмас.

Найбільш багаточисельним за кількістю червоних пігментів є *похідні арилідів 2-гідрокси-3-нафтоїної кислоти*, але тонаж їх випуску є незначним. Азокомпоненти похідні арилідів 2-гідрокси-3-нафтоїної кислоти, в основному, використовують для льодяного фарбування. Загальна формула моноазобарвників цього класу:



Де: X = H, OCH<sub>3</sub>, Cl, NO<sub>2</sub>; Y = H, CH<sub>3</sub>, Cl, NO<sub>2</sub>; Z = H, Cl, NO<sub>2</sub>; U = H, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>; V = H, Cl, CH<sub>3</sub>; W = H, Cl, NO<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub>.

Основна складність при отриманні таких пігментів полягає в розчиненні азоскладової. Зазвичай використовують водно-спиртові розчини мононатрієвих солей. Розчиненню сприяє надлишок лугу, але при цьому необхідно враховувати можливість гідролізу амідної групи. Для отримання якісних пігментів, як і для інших похідних 2-нафтолу, азосполучення доводиться проводити не в лужному, а в нейтральному або навіть слабо-кислому середовищі. В таких умовах азоскладова, яка випадає в осад з лужного розчину, використовується в присутності поверхнево-активних речовин. Достатньо часто реакцію азосполучення проводять при підвищених температурах (60-70°C).

Пігменти цього класу використовують для виготовлення типографських фарб, для фарбування синтетичного шовку в масі і текстильного друку. Але висока вартість заважає їх використовувати у олійних фарбах.

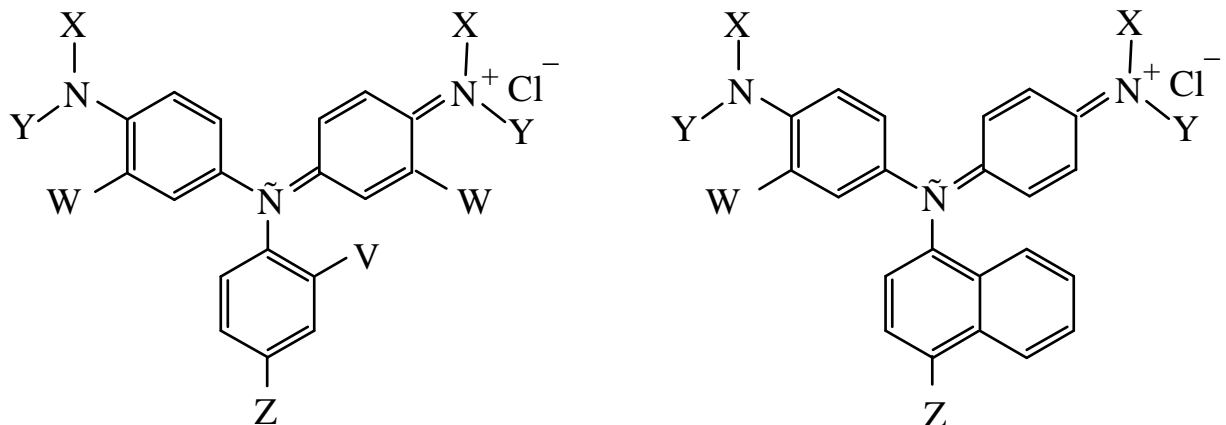
Азопігменти на основі *нафтолсульфокислот* випускаються у вигляді оранжевих і червоних лаків та тонерів. Такі азопігменти випускалися у значному асортименті, але на даний час втратили своє значення.

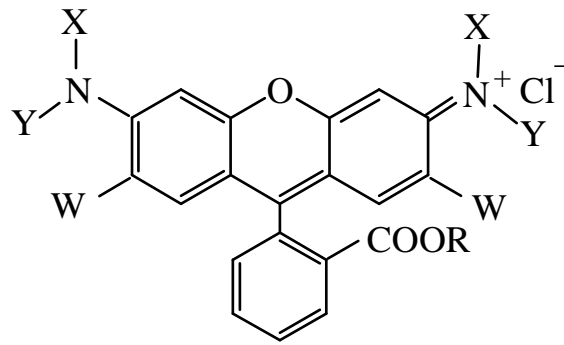
*Трифенілметанові пігменти* можна поділити на дві групи: а) лаки і тонери основних барвників; б) лаки і тонери кислотних барвників.

Тривалий час лаки отримували осадженням основних барвників таніном на неорганічному субстраті з наступною обробкою блювотним (рвотним) каменем, яка необхідна для отримання пігменту стійкого до розчинників. Інші лаки готували використовуючи веронську землю або бензоат алюмінію. Такі лаки є цікавими через яскравість їх відтінків, але вони мають низьку світлостійкість. Тому тепер такі лаки практично не використовуються.

Достатньою світлостійкістю володіють лаки, якщо як осаджувачі використовувати комплексні кислоти: фосфорновольфрамову, фосфорномолібденову і їх асоціат фосфорномолібденовольфрамову. У пігментів на основі таких кислот значна фарбуюча здатність. Як правило, пігменти з фосфорновольфрамової кислоти мають більшу фарбуючу здатність, але вони менш яскраві, ніж пігменти на основі фосфорновольфрамової кислоти. Як правило, пігменти з фосфорновольфрамової кислоти вицвітають, а з фосфорномолібденової тьмяніють при опроміненні світлом. Компромісний варіант досягається при використанні фосфорномолібденовольфрамової кислоти.

Основні вихідні барвники мають будову:





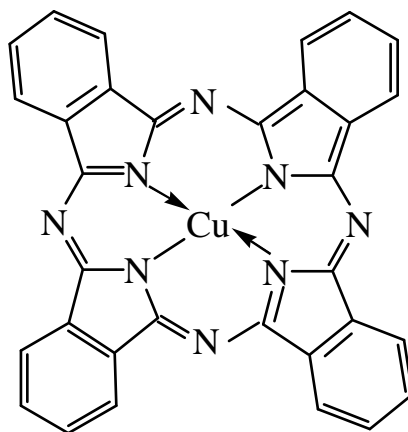
Де: X = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; Y = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl; Z = H, NHCH<sub>3</sub>, N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>); W = H, CH<sub>3</sub>; V = H, Cl; R = H, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Пігменти на основі цих барвників використовуються головним чином для поліграфічної промисловості, завдяки яскравості відтінків і надзвичайно високій фарбуючій здатності. Вони стійкі до оливи і більшості розчинників, за виключенням спиртів. Незважаючи на те, що пігменти володіють помірною світлостійкістю, вони значно перевищують стійкість нестійких лаків. Ця перевага зумовлена адсорбцією на поверхні пігменту надлишку кислотного комплексу, який захищає пігмент від дії світла.

Трифенілметанові кислотні барвники широко використовуються для отримання фіолетових, синіх і зелених лаків низької світлостійкості, але дещо стабільніших, ніж лаки основних барвників. Осадження барвника у вигляді барієвої солі на гідроксиді алюмінію як субстраті не завжди дає достатньо нерозчинні пігменти. Тому часто виникає необхідність нейтралізації основних груп за допомогою таніну або комплексної кислоти.

Клас *фталоціанінових пігментів* має невелику кількість представників, але об'єм їх випуску складає чверть від всього випуску органічних пігментів.

Безперечно найбільш важливий представник цього класу – фталоціанін купруму:



Відомі чотири поліморфні модифікації фталоціаніну купруму, дві з них ( $\alpha$  і  $\beta$ ) використовують для фарбування. Технічний фталоціанін купруму, незалежно від способу отримання, знаходиться в  $\beta$ -формі, але вона має жорстку структуру і непридатна як пігмент. Щоб зробити її придатною для вживання, необхідно провести додаткову обробку – пігментне кондиціонування, яке здійснюється: кислотним пастуванням (розчиненням в концентрованій сульфатній кислоті з наступним осадженням пігменту водою; кислотним набуханням (обробкою 70%-ною сульфатною кислотою, яка не розчиняє пігмент); сольовим розмеленням (сухе розмелювання на шаровому млині з водорозчинною сіллю, яка надалі видаляється промиванням). Вказані три методи дозволяють перевести  $\beta$ -форму в  $\alpha$ -форму. Для отримання  $\beta$ -форми пігменту необхідно провести сольове розмелювання у присутності ароматичних вуглеводнів або деяких розчинників.

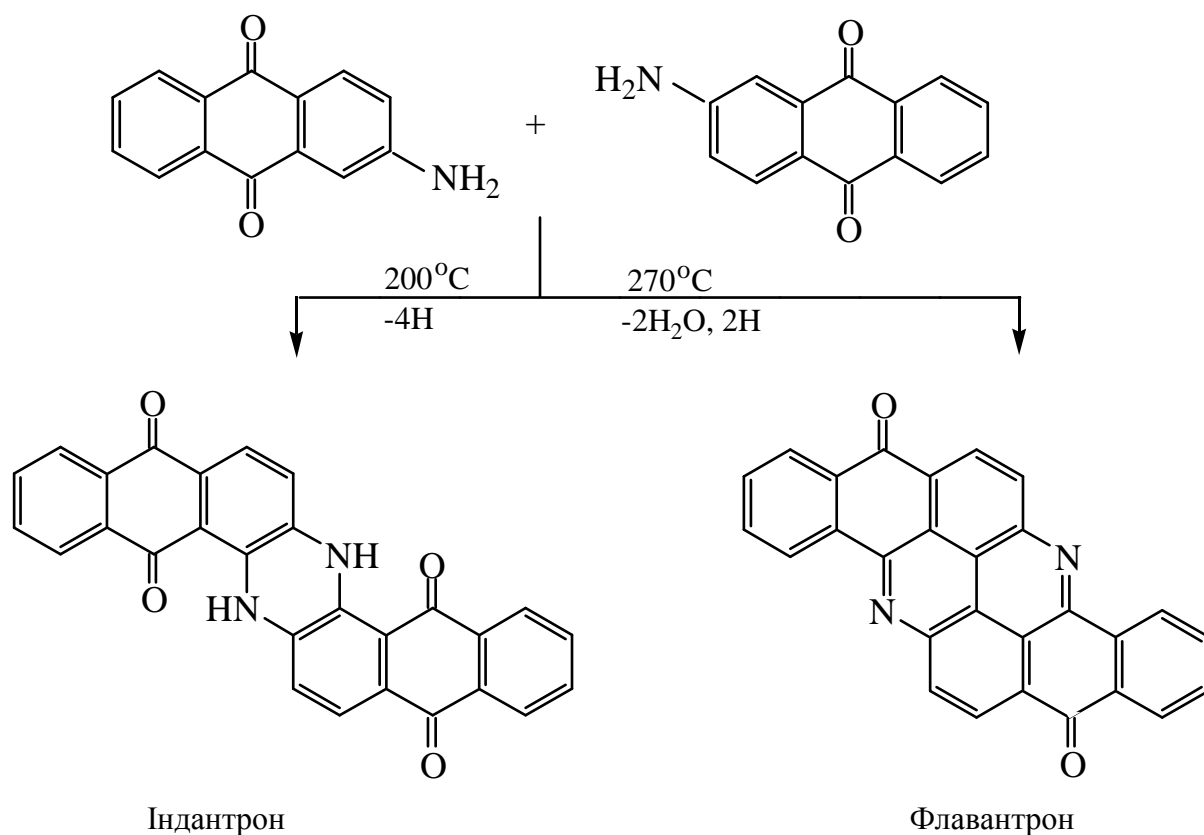
Обидві форми є прекрасними яскравими пігментами виключної якості. Вони володіють чудовою стійкістю до світла, оливи, розчинників, нагрівання (аж до 200°C), стійкістю до міграції і відмінною стійкістю по відношенню до хімічних реагентів.

Головним фталоціаніновим є Пігмент зелений, молекула якого містить 14-15 атомів хлору. Він володіє такими ж чудовими стійкостями як фталоціанінові пігменти. Попит на жовтувато-зелені пігменти задовольняється головним чином за рахунок випуску змішаних бромхлорфталоціанінів купруму.

До найбільш старих пігментів відносяться *поліоксіантрахінонові лаки*. Для отримання таких лаків використовують деякі діоксіантрахінони або поліоксіантрахінони. Як правило всі лаки є похідними алюмінію. На даний час вони втратили своє значення.

Зберігають своє значення «кубові пігменти», тобто кубові барвники, які спеціально отримані для використання як пігменти. Вони включають не тільки похідні антрахінону і антрону, але і похідні перілену, перінонів і індигоїдних барвників. Використання кубових барвників як пігментів, незважаючи на їх високу вартість, зумовлене попитом на пігменти високої якості (фарбування автомобілів емалями гарячої сушки і зафарбовування пластмас). Перетворення кубових барвників в істинні пігменти досягається відомими методами пігментного кондиціонування, наприклад сольовим розмелюванням і кислотним пастуванням.

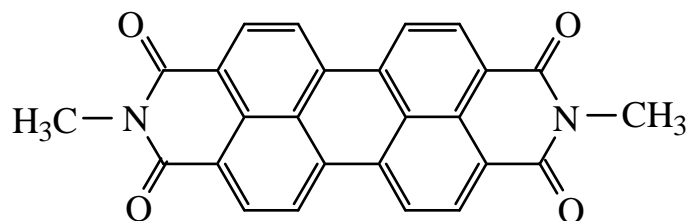
Прикладом таких пігментів можуть бути Індантрон (синій) і Флавантрон (жовтий), які отримують лужною плавкою 2-аміноантрахінону:



Пігменти цього класу мають достатню світлостійкість, стійкість до розчинників і міграції.

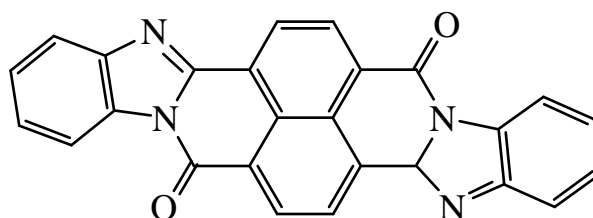


Серед періленових пігментів можна виділити Індантреновий червоний GG, який використовується не як кубовий барвник, а пігмент бордового кольору:



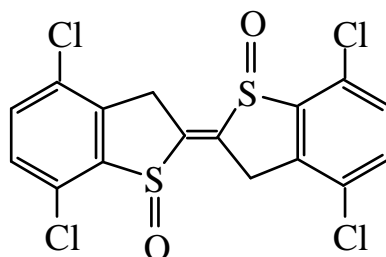
Пігменти цього класу мають дуже високі стійкості, в тому числі до нагрівання, і можуть використовуватися для фарбування поліамідів, які топляться при 280°C.

Прикладом перінонових пігментів є Періноновий оранжевий (*транс*-1,4,5,8-нафтоїленбіс(бензімідазол):

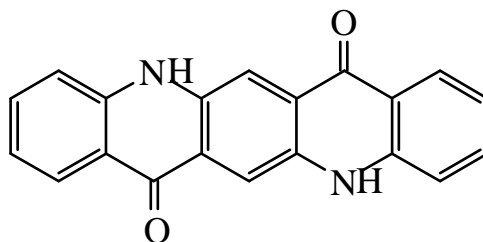


Цей пігмент дуже стійкий до нагрівання, розчинників і міграції та використовується для фарбування полівінілхлориду, в емульсійних фарбах і текстильному друці.

Індиго знаходить обмежене застосування як пігмент для забарвлення гуми і фарбування синтетичного шовку в масі в голубий колір. Він володіє високою стійкістю до розчинників, світла і нагрівання, але має тенденцію до сублімації. Більш широко використовуються галогенопохідні тіоіндіго, які мають червоні і сині кольори. Приклад такого пігмента є Тіоіндіго бордо, який має високу міграційну стабільність і виключну світлостійкість:

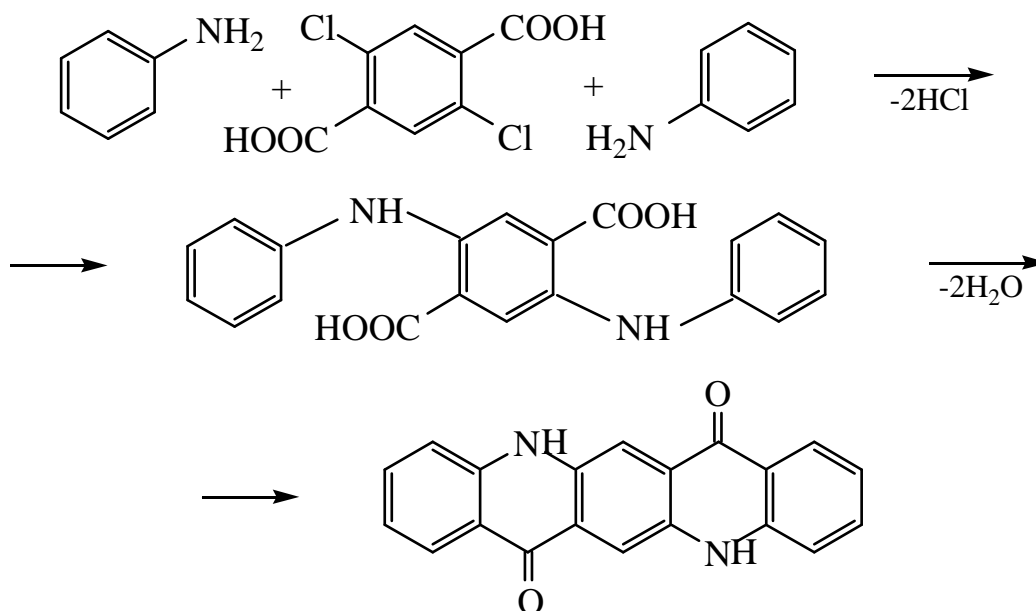


Хінакридонові пігменти є дикетопохідними хінакридонів. Серед чотирьох ізомерів хінакридону найбільш цікавим є лінійне *транс*-похідне:

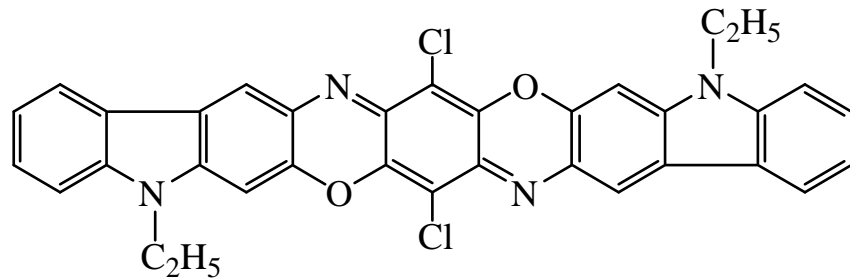


Хінакридонові пігменти за своїми властивостями нагадують фталоціанінові: чудова стійкість до світла і більшості хімічних реагентів, нерозчинність в органічних розчинниках і висока стійкість до нагрівання аж до 165°C. Пігменти цього класу мають забарвлення від оранжевого до пурпурового і використовуються для емалей гарячої сушки, для фарбування полівінілхлориду та інших пластмас.

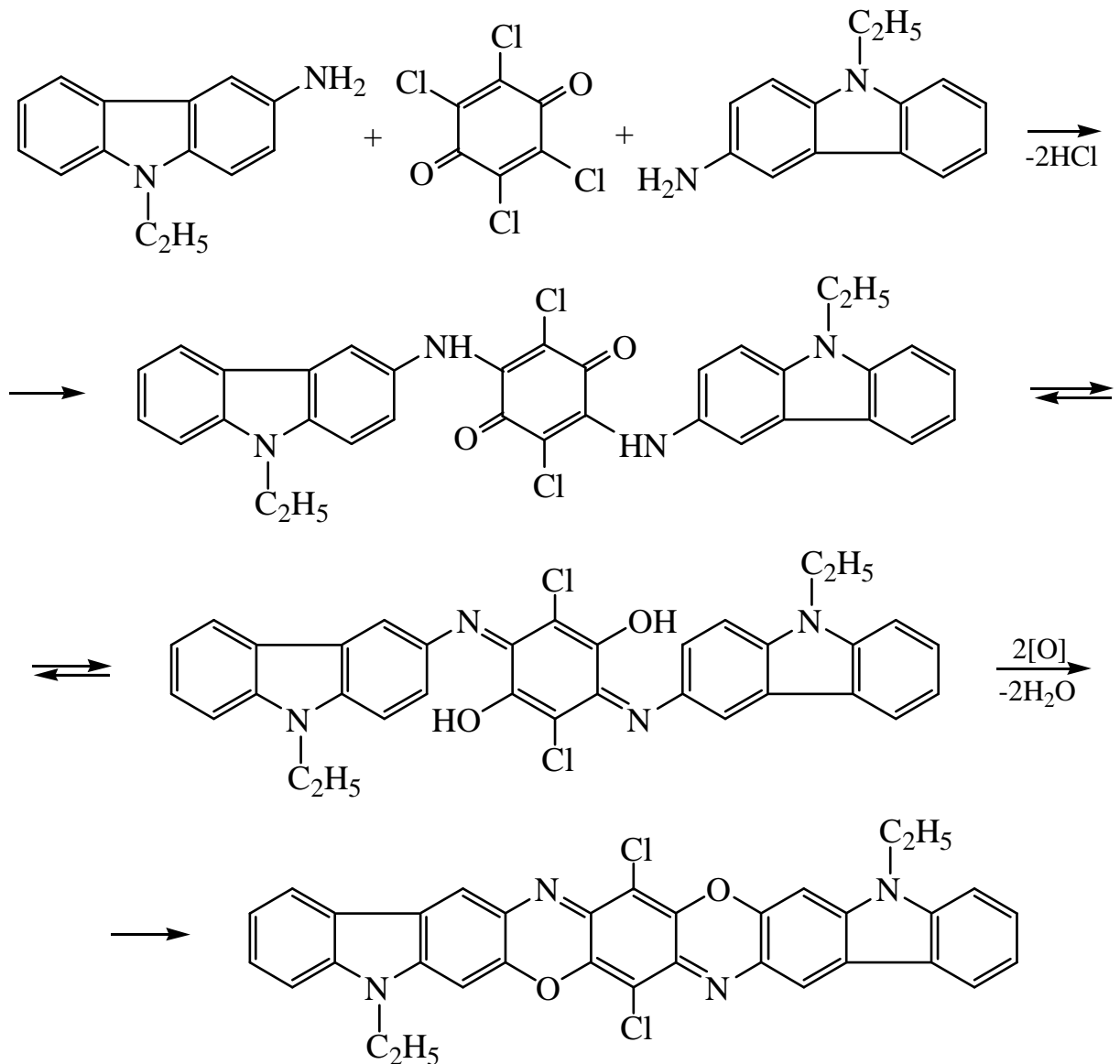
Один з багатьох методів отримання хінакридонових пігментів передбачає як вихідну сировину 2,5-дихлортерефталеву кислоту, що при взаємодії з аніліном утворює 2,5-діанілінотерефталеву кислоту, яка при нагріванні циклізується:



Серед пігментів *похідних діоксазину* найбільше зацікавлення викликає Пігмент фіолетовий:



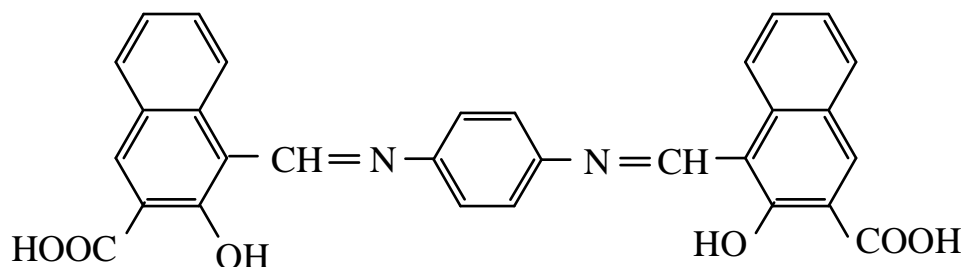
Він має гарний яскравий відтінок, чудову світлостійкість і високу термостійкість (аж до 200°C), стійкий до хімічних реагентів та розчинників (але стійкість до пластифікаторів не дуже висока). Його отримують конденсацією хлоранілу (1 моль) і *N*-етил-2-амінокарбазолу (2 моль) з наступною окиснювальною циклізацією:



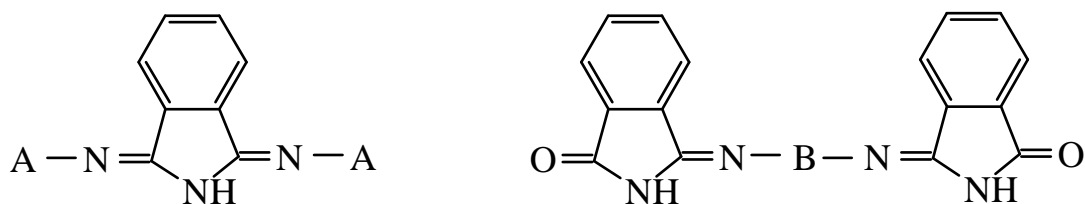
*Азометинові пігменти* отримують на основі *o*-гідроксіальдегідів нафталенового ряду і містять азометинову групу  $>C=N-$ , як хромофор. Такі

пігменти випускають в формі цинкових, нікелевих, хромових, залізних і манганатних комплексів та мають забарвлення від жовтого до фіолетового.

Найбільш цікавими за стійкостями і фарбуючій здатності є бісазOMETинові пігменти з *n*-фенілендіаміну (толїдину, 3,3'-дихлорбензидину, діанізидину і 1,4-діамінонафталіну) і 2-гідрокси-3-карбокси-1-нафтальдегіду:



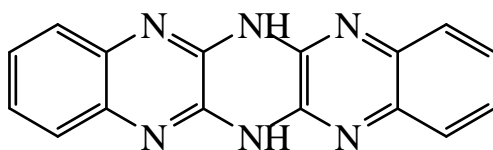
Якщо атом карбону азометинової групи входить до складу гетерециклу, такі пігменти відносять до класу *ізоіндолінових похідних*, які мають забарвлення від жовтого до червоного. Будову бісазOMETинових пігментів похідних ізоіндоліну можна подати загальними формулами:



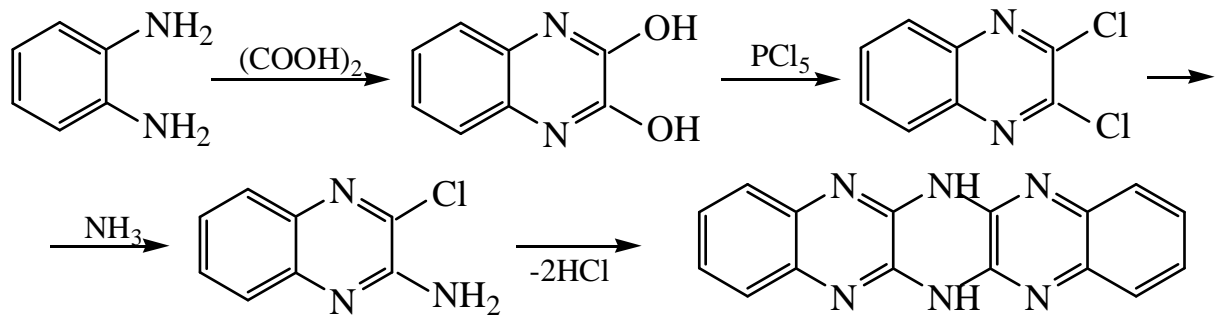
Де А = анілін, 2-нафтиламін або 3-амінопіридин, які можуть містити карбоксиамідні, сульфамідні групи і атоми хлору. В = анізидин або інші діаміни.

Такі пігменти мають відмінні фарбуючу здатність і стійкості (до світла, міграції та повторного нанесення).

*Флуорубінові пігменти* отримали свою назву через інтенсивну флуоресценцію і рубіново-червоний колір розчину в сульфатній кислоті сполук типу:

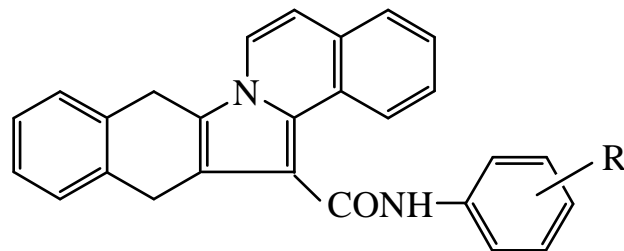


Флуорурбін отримують через проміжне утворення 2,3-дихлорхіноксаліну з *o*-фенілендіаміну і шавлевої кислоти:

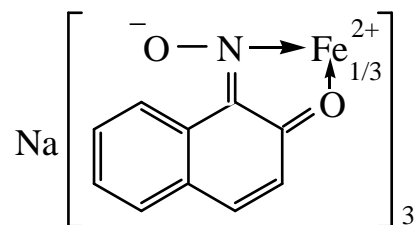


Флуорурбін – яскравий зеленкувато-жовтій пігмент з чудовою стійкістю до світла, розчинників і пластифікаторів. Він має виключну термостійкість (кристалічна структура не змінюється при 400°C) і особливо придатний для фарбування синтетичних волокон в масі, формування яких проводять в розтопленому вигляді.

Пігменти класу *нафтіндолізіндіонови пігменти* забарвлені в кольори від оранжевого до синьо-фіолетового, переважно червоного. Пігменти відрізняються яскравістю і чудовими стійкостями. Загальна формула таких пігментів:



Серед пігментів, які не включено в загальну класифікацію через малу чисельність представників або своєрідність будови, слід виділити металічні хелати нітробарвників. Головний представник цього класу залізний комплекс 1-нітросо-2-нафтолу (Пігмент зелений).



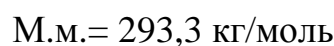
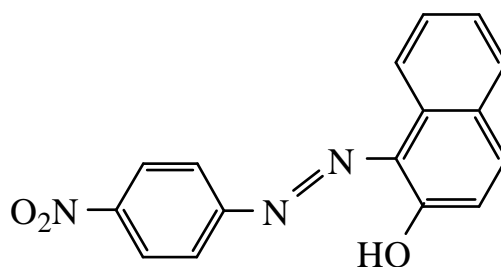
Цей дешевий пігмент цікавий завдяки хорошій стійкості до світла і більшості розчинників.

## Частина 2

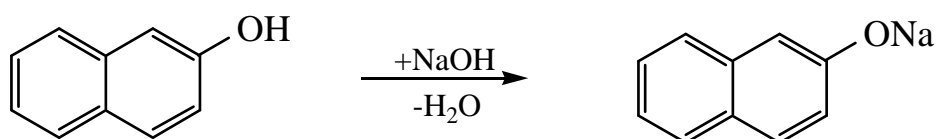
## СИНТЕЗ ПІГМЕНТІВ

Робота №1

## Пігмент червоний Ж

*Хімізм і стадії процесу*

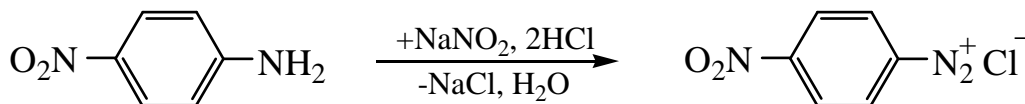
## 1.1. Розчинення 2-нафтолу



У склянку на 500 мл, оснащену крапельною лійкою, термометром і електродами для вимірювання рН середовища, яку поміщено на магнітну мішалку, загрузають 90 мл води, 1,1 г NaOH і 3,8 г 2-нафтолу. Масу перемішують до повного розчинення (при необхідності реакційну масу злегка нагрівають). рН середовища ~10-11.

Вихід по стадії 100%.

## 1.2. Діазотування 4-нітроаніліну



Діазотування проводять у склянці на 200 мл, оснащений магнітною мішалкою, ванною для охолодження, термометром і електродами для вимірювання рН середовища. Загрузають 15 мл води, 8 мл концентрованої хлоридної кислоти, 3,5 г 4-нітроаніліну і нагрівають при 70-80°C до повного розчинення аміну. В реакційну масу вносять ~50 г дрібнорозтовченого

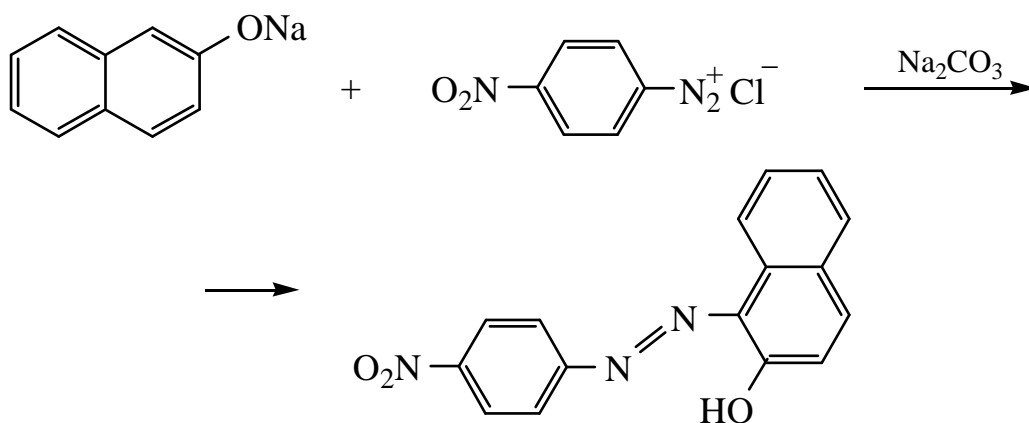
льоду, дають масі охолонути і при інтенсивному перемішуванні одноразово вносять 5,6 мл 30%-ного розчину нітриту натрію. Перевіряють присутність надлишку нітритної кислоти на йодкрохмальному папері (миттєва поява чіткої синьої плями на йодкрохмальному папері при нанесенні проби реакційної маси) та рН середовища по індикаторному папері "Конго", котрий повинен забарвлюватися у синій колір при нанесенні краплі реакційної маси.. При температурі до 5°C дають витримку протягом 20 хвилин.

Діазотування рахують закінченим тоді, коли редокс-потенціал не змінює різко свого значення протягом 5-10 хвилин, індикаторний папір "Конго" показує надлишок хлоридної кислоти, а йодкрохмальний папір - невеликий надлишок нітритної кислоти.

Надлишок нітритної кислоти знімають 10% розчином сульфамінової кислоти безпосередньо перед азосполученням.

Вихід по стадії 98%. Одержують 70-75 мл розчину діазосполуки світло-зеленого кольору.

### 1.3. Азосполучення



Попередньо готують емульгатор. Для цього у склянку на 300 мл, яку поміщено на магнітну мішалку, заливають 80 мл води, додають 5 г  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  і 5 г дрібнонарізаного мила та інтенсивно перемішують при перемішуванні 20 хв. до утворення однорідної суспензії.

До розчину 2-нафтолу додають суспензію емульгатора і розмішують 5-10 хвилин. При інтенсивному перемішуванні і зовнішньому охолодженні з крапельної лійки протягом 1 години додають розчин діазоскладової

підтримуючи температуру не вище 20°C (якщо додавання буде занадто швидким отримують продукт, який надалі буде дуже довго фільтруватися) та рН середовища не нижче 9 (при необхідності додають розчин кальцинованої соди).

Після загрузки всього діазорозчину пробою на витік з содовим розчином Аш-кислоти перевіряють кінець реакції азосполучення, тобто відсутність вільної діазосполуки. Проба на витік з розчином 4-нітробензендіазонію повинна показувати незначний надлишок 2-нафтолу. Якщо сполучення не закінчене додають розчину азоскладової і знову перевіряють кінець реакції азосполучення.

Для проведення аналізу на закінчення реакції азосполучення на фільтрувальний папір наносять пробу реакційної маси і добиваються безбарвного витіку. По обидві сторони від плями реакційної маси наносять розчин Аш-кислоти і розчин *n*-нітробензендіазонію. Реакція азосполучення вважається проведеною успішно, якщо реакційна маса містить сліди азоскладової (зона контакту витіку реакційної маси і Аш-кислоти – безбарвна, зона контакту витіку реакційної маси і *n*-нітробензендіазонію – незначно забарвлена).

При позитивному аналізі реакційну масу розмішують протягом однієї години, нагрівають до 50-60°C і передають на фільтрування.

Вихід по стадії 98%.

#### 1.4. Фільтрування розчину барвника

Фільтрацію горячого розчину проводять під вакуумом через фільтрувальний папір на воронці Бюхнера. Осад ретельно відтискають і промивають горячою водою (3-4 рази по 30 мл). Одержують ~15 г пасти пігменту.

Вихід по стадії 98%.

#### 1.5. Сушка пасти пігменту

Пасту пігменту висушують у сушильній шафі при температурі не вище 75°C. Сухий барвник ретельно розтирають у ступці. Одержують ~7 г сухого

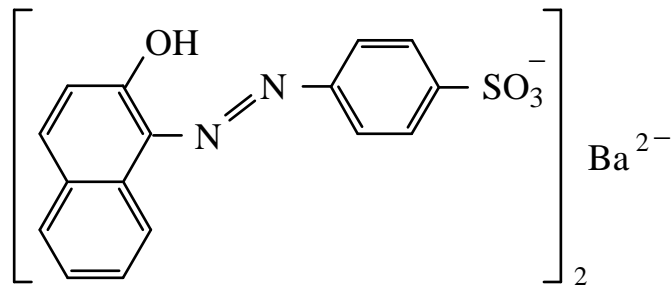


пігменту.

Загальний вихід на загрузений 4-нітроанілін 94% . Ідентичність отриманого продукту перевіряють по ТШХ на силуфолі, елюент – дихлоретан,  $R_f$  0,53.

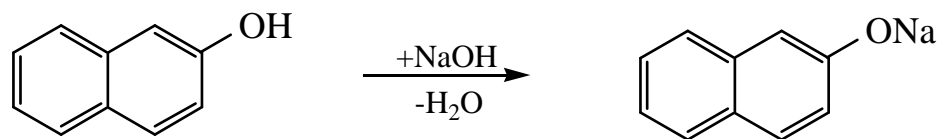
## Робота №2

### Лак оранжевий



### *Хімізм і стадії процесу*

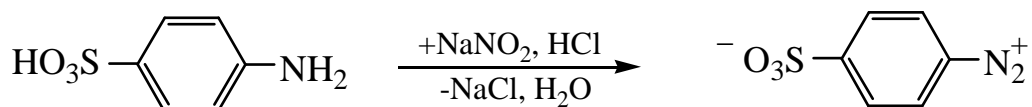
#### 2.1. Розчинення 2-нафтолу



У склянку на 500 мл, оснащену крапельною лійкою, термометром і електродами для вимірювання рН середовища, яку поміщено на магнітну мішалку, загрузають 200 мл води, 4,8 г NaOH і 11,5 г 2-нафтолу. Масу перемішують до повного розчинення (при необхідності реакційну масу злегка нагрівають). рН середовища ~10-11.

Вихід по стадії 100%.

#### 2.2. Діазотування 4-амінобензенсульфонатної кислоти



Діазотування проводять у склянці на 500 мл, оснащеній магнітною мішалкою, ванною для охолодження, термометром і електродами для вимірювання рН і редокс-потенціалу середовища. Загрузають 120 мл води,

3,2 г NaOH, 13,8 г сульфанілової кислоти і розмішують до повного розчинення (рН розчину ~5). До реакційної маси додають 20 мл концентрованої хлоридної кислоти (рН ~0,2), охолоджують до температури не вище 20°C і при інтенсивному перемішуванні протягом 1 години додають 17 мл 30%-ного розчину нітриту натрію. Редокс-потенціал при додаванні чергової порції NaNO<sub>2</sub> змінюється стрибкоподібно в межах 400-670 мВ і в кінці реакції встановлюється на постійному значенні ~700 мВ, що свідчить про присутність надлишку HNO<sub>2</sub>. Одночасно перевіряють рН середовища, яке повинно бути не більше 1,5.

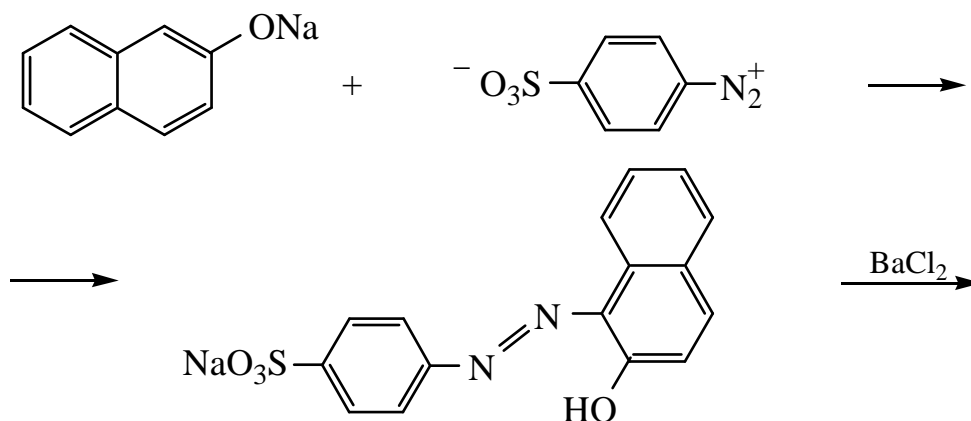
При відсутності рН-метра присутність надлишку нітритної кислоти контролюють на йодкрохмальному папері (миттєва поява чіткої синьої плями на йодкрохмальному папері при нанесенні проби реакційної маси) та рН середовища по індикаторному папері "Конго", котрий повинен забарвлюватися у синій колір при нанесенні краплі реакційної маси.

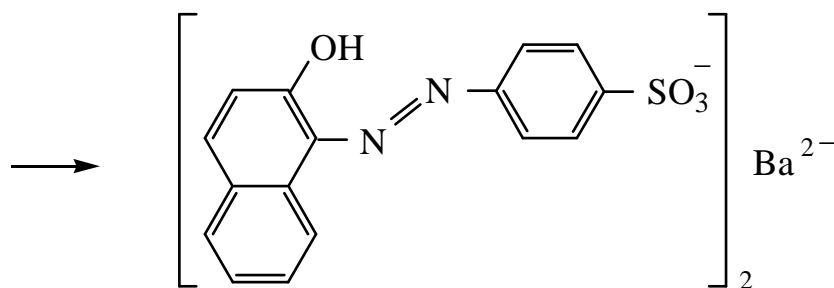
Діазотування рахують закінченим тоді, коли редокс-потенціал не змінює різко свого значення протягом 5-10 хвилин, індикаторний папір "Конго" показує надлишок хлоридної кислоти, а йодкрохмальний папір - невеликий надлишок нітритної кислоти.

Надлишок нітритної кислоти знімають 10% розчином сульфамінової або сульфанілової кислоти безпосередньо перед азосполученням.

Вихід по стадії 98%. Одержують 140-150 мл суспензії діазосполуки тілесного кольору.

### 2.3. Азосполучення та осадження





Процес проводять у склянці на 1500 мл, оснащєній магнітною мішалкою, ванною для охолодження, термометром і електродами для вимірювання рН середовища. У склянку загрузають 400 мл води, 2,9 г алюмокалієвих галунів і розмішують до повного розчинення. Розчин нейтралізують кристалічним  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (~2,2 г) до слаболужного середовища (рН ~8), після чого загрузають 29,3 г  $\text{BaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (при відсутності сульфату барію можна використовувати еквівалентну суміш  $\text{BaCl}_2$  і  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Суспензію перемішують 10-15 хв. і приливають розчин 2-нафтоксиду натрію. Температура реакційної маси регулюється в межах 18-20°C. До реакційної маси додають 6 г ацетату натрію і при інтенсивному перемішуванні додають одноразово суспензію діазоскладової. Під час придачі азоскладової контролюють рН середовища реакційної маси, яке повинне бути 6-7. При рН>8 можливий швидкий розклад діазоскладової, що приводить до суттєвого зниження якості кінцевого пігменту.

Після загрузки всього діазорозчину пробою на витік з содовим розчином Аш-кислоти перевіряють кінець реакції азосполучення, тобто відсутність вільної діазосполуки. Проба на витік з розчином 4-нітробензендіазонію повинна показувати незначний надлишок 2-нафтолу. У реакційній масі повинен бути незначний надлишок  $\text{Ba}^{2+}$  (проба з розведеною сульфатною кислотою повинна показувати незначне утворення білих нерозчинних продуктів).

При позитивних результатах аналізів у реакційну масу загрузають 2,4 г *асидолу?* і перемішують 1-2 години. Густа реакційна маса після азосполучення поволі стає рухливою. Суспензію тонеру нагрівають до 50-60°C і передають на фільтрування.

Вихід по стадії 98%.

#### 2.4. Фільтрування суспензії лаку

Фільтрацію горячої суспензії проводять під вакуумом через фільтрувальний папір на воронці Бюхнера. Осад ретельно відтискають і промивають 4-5 разів підігрітою до 50°C водою по 15-20 мл. Одержують ~70 г пасти пігменту.

Вихід по стадії 98%.

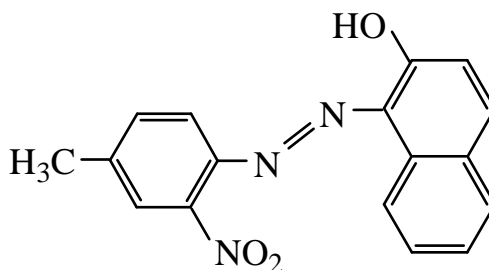
#### 2.5. Сушка пасти лаку

Пасту лаку висушують у сушильній шафі при температурі не вище 75°C. Сухий барвник ретельно розтирають у ступці. Одержують ~30 г сухого пігменту.

Ідентичність отриманого продукту перевіряють по ТШХ на силуфолі, елюент – етанол,  $R_f$  0,81.

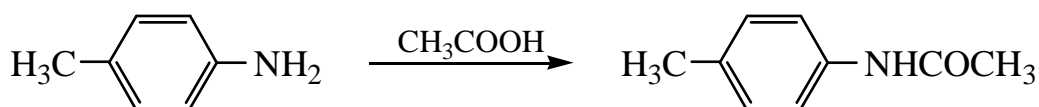
### Робота №3

#### Пігмент ясно-червоний



#### *Хімізм і стадії процесу*

##### 3.1. Ацилювання *n*-толуїдину

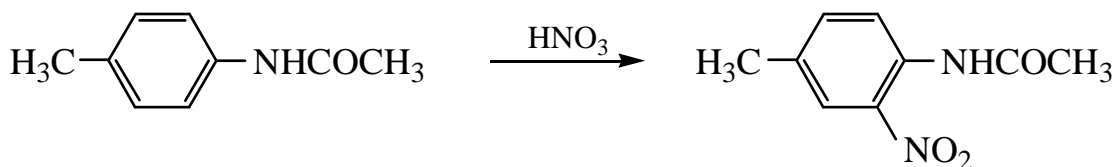


Ацилювання проводять в круглодонній двогорлій колбі ємністю 100 мл, яку оснащено зворотнім холодильником і термометром. Загружають 26 г 4-толуїдину і 25 мл льодяної оцтової кислоти. Вміст колби повільно нагрівають до 105°C і витримують при цій температурі 3 години. Замінюють зворотній холодильник на прямий і повільно відганяють оцтову кислоту, яка

не вступила в реакцію, та реакційну воду. Сумарно відганяється ~7 мл дистилляту. Гарячу реакційну масу при розмішуванні скляною паличкою виливають в хімічну склянку на 80 мл води і 80 г льоду. Осад відфільтровують під вакуумом на воронці Бюхнера, промивають у два прийоми по 15 мл льодяної води, переносять у чашку Петрі і сушать при температурі 60°C у сушильній шафі.

Вихід 35 г (95%).  $t_{\text{топл.}}$  143-145°C;  $R_f$  0,32 на силуфолі (елюент – бутилацетат), 0,60 (етилацетат). При необхідності продукт перекристалізують з етанолу (1:10).

### 3.2. Нітрування 4-ацетотолуїдину

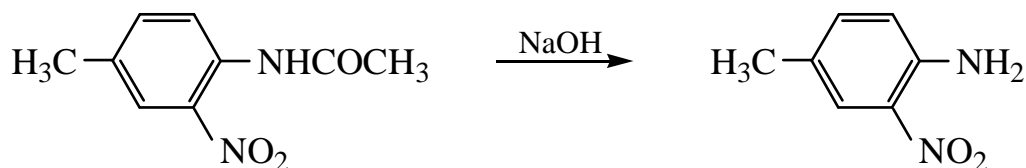


Нітрування проводять у тригорлій круглдонній колбі з мішалкою, термометром, крапельною лійкою і ванною для охолодження. У колбу загрузають 35 мл концентрованої сульфатної кислоти і 18,6 г 4-ацетотолуїдину. Вміст колби розмішують до повного розчинення, охолоджують до 10°C і при цій температурі додають по краплях протягом 20-30 хв нітруючу суміш (9 мл концентрованої  $\text{HNO}_3$  і 10 мл концентрованої  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Нітромасу витримують 2 години, підтримуючи температуру не вище 20°C. Реакційну масу повільно виливають у хімічний стакан на 500 мл, який містить 250 г льоду.

Жовто-оранжевий осад відфільтровують під вакуумом на воронці Бюхнера, промивають холодною водою (3 порції по 30-40 мл), 2%-ним розчином соди (2 рази по 15 мл) і знову водою.

Вихід ~19 г пасти, яку без висушування використовують на наступній стадії.

## 3.3. Деацильовання 4-ацето-2-нітротолуїдину

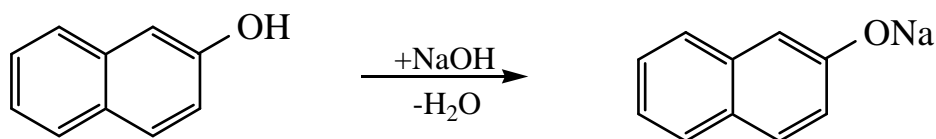


Деацильовання проводять у двогорлій колбі ємністю 200 мл зі зворотним холодильником, термометром і гліцериновою ванною для нагрівання. У колбу заливають 25 мл води, завантажують весь осад з попередньої стадії і 18 мл 30%-ного розчину NaOH. Реакційну масу нагрівають до кипіння і кип'ять до повного розчинення продукту (приблизно 3-4 години). Замінюють ванну для нагріву на ванну для охолодження і охолоджують реакційну масу до 60°C. При охолодженні в осад будуть випадати жовто-оранжеві кристали 2-нітро-4-толуїдину.

Ще гарячу суспензію відфільтровують під вакуумом на воронці Бюхнера, ретельно відтискають і промивають теплою водою (3-4 рази по 15-20 мл). Осад переносять в чашку Петрі і сушать при температурі 60-65°C в сушильній шафі.

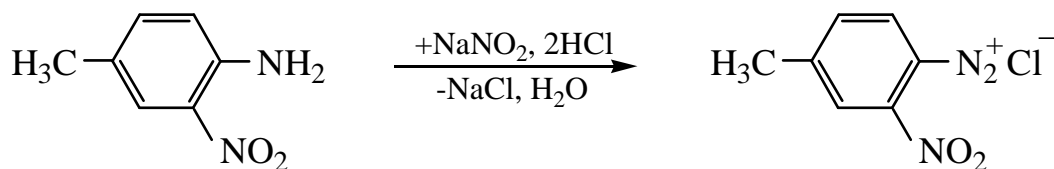
Вихід ~10 г (~70%),  $t_{\text{топл.}}$  110-113°C,  $R_f$  0,69 на силуфолі (елюент – хлороформ).

## 3.4. Розчинення 2-нафтолу



У склянку на 500 мл, оснащену крапельною лійкою, термометром і електродами для вимірювання рН середовища, яку поміщено на магнітну мішалку, загрузають 150 мл води, 2,7 г NaOH і 7,5 г 2-нафтолу. Масу перемішують до повного розчинення (при необхідності реакційну масу злегка нагрівають). рН середовища ~10-11.

## 3.5. Діазотування 2-нітро-4-толуїдину



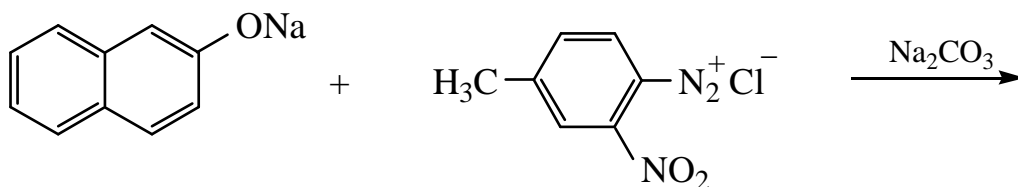
Діазотування проводять у склянці на 250 мл, оснащений магнітною мішалкою, ванною для охолодження, термометром і електродами для вимірювання рН і редокс-потенціалу середовища. Загружають 50 мл води, 7,6 г 2-нітро-4-толуїдину і 10,8 мл концентрованої хлоридної кислоти та розмішують до утворення однорідної суспензії. Реакційну масу охолоджують до температури не вище 5°C, вносять 50 г льоду і при інтенсивному перемішуванні протягом 10-15 хвилин додають 11,8 мл 30%-ного розчину нітриту натрію.

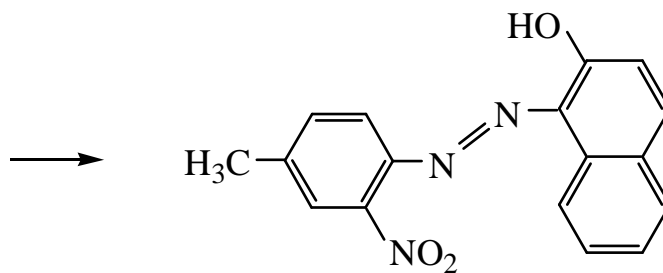
Реакційну масу розмішують 1-2 години до утворення однорідного розчину. Під час витримки контролюють присутність надлишку нітритної кислоти по йодкрохмальному папері (миттєва поява чіткої синьої плями на йодкрохмальному папері при нанесенні проби реакційної маси) та рН середовища по індикаторному папері "Конго", котрий повинен забарвлюватися у синій колір при нанесенні краплі реакційної маси.

При утворенні мутного розчину проводять очисне фільтрування на воронці Бюхнера. Надлишок нітритної кислоти знімають 10% розчином сульфамінової кислоти безпосередньо перед азосполученням.

Вихід по стадії 98%. Одержують 125-130 мл суспензії діазосполуки світло-коричневого кольору.

### 3.6. Азосполучення





До розчину 2-нафтоксиду натрію, який отримали на стадіях 3 і 4 додають 0,5 г синтанолу, 3,2 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  і при температурі до  $20^\circ\text{C}$  приливають з капельної лійки протягом 15-20 хвилин розчин діазоскладової при інтенсивному перемішуванні. Дають витримку 2 години. Під час витримки контролюють рН середовища (9-10) і пробою на витік з содовим розчином Аш-кислоти перевіряють кінець реакції азосполучення, тобто відсутність вільної діазосполуки. Проба на витік з розчином 4-нітробензендіазонію повинна показувати незначний надлишок 2-нафтолу.

Суспензію лаку нагрівають до  $50\text{-}60^\circ\text{C}$  і передають на фільтрування.

#### 2.4. Фільтрування суспензії тонеру

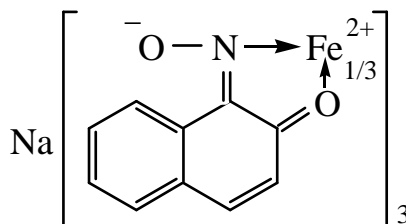
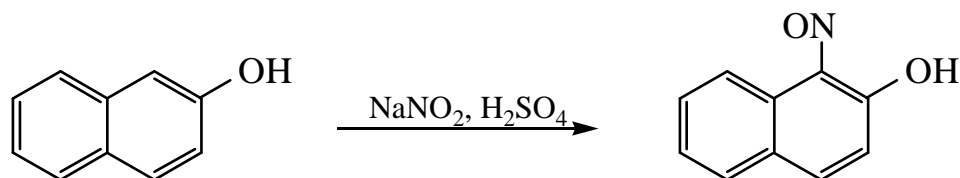
Фільтрацію горячої суспензії проводять під вакуумом через фільтрувальний папір на воронці Бюхнера. Осад ретельно відтискають і промивають 4-5 разів підігрітою до  $50^\circ\text{C}$  водою по 15-20 мл до прозорого фільтрату. Одержують  $\sim 40$  г пасти пігменту.

#### 2.5. Сушка пасти пігменту

Пасту пігменту висушують у сушильній шафі при температурі не вище  $70^\circ\text{C}$ . Сухий барвник ретельно розтирають у ступці. Одержують  $\sim 15$  г сухого пігменту.

Ідентичність отриманого продукту перевіряють по ТШХ на силуфолі, (толуол  $R_f$  0,50, дихлоретан  $R_f$  0,68),  $t_{\text{топл.}}$   $258^\circ\text{C}$ .



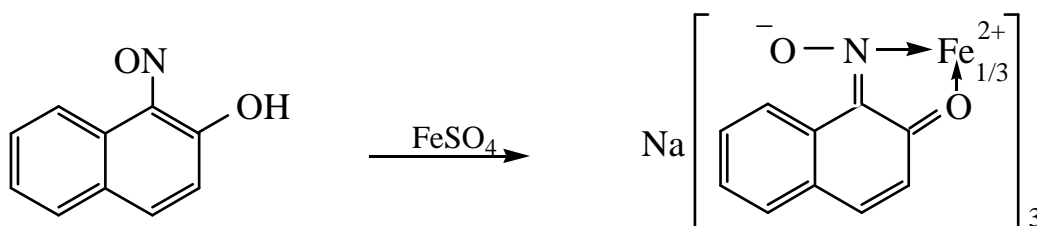
**Робота №4****Пігмент зелений*****Хімізм і стадії процесу*****4.1. Отримання 1-нітрозо-2-нафтолу**

Нітрозування проводять в хімічній склянці на 100 мл, яку споряджено мішалкою, термометром, ванною для охолодження і крапельною лійкою. У склянку завантажують 20 мл води, 2 г NaOH, розмішують до повного розчинення лугу і додають 7,3 г 2-нафтолу. Реакційну масу нагрівають до 37-40°C і розмішують до повного розчинення β-нафтолу. Після цього в реакційну масу завантажують 0,7 г кухонної солі. Реакційну масу охолоджують в льодяній ванні до 5°C, приливають розчин 3,5 г нітриту натрію в 20мл води, додають 20 г льоду і починають придачу охолодженого до 5°C 30%-ного розчину сульфатної кислоти (5,5 г концентрованої сульфатної кислоти обережно приливають до 8,5 мл води і охолоджують). Придачу сульфатної кислоти ведуть протягом 2 годин, підтримуючи температуру реакційної маси не вище 2°C. Після закінчення придачі сульфатної кислоти реакційна маса повинна бути кислою по папері конго і давати чітку позитивну реакцію на йодкрохмальному папері на присутність нітритної кислоти.

Масу переміщують 1 годину і частково нейтралізують до  $\text{pH} \approx 5$  10%-вим розчином  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Зеленкувато-жовтий осад відфільтровують, промивають на фільтрі льодяною водою, ретельно віджимають, переносять у чашку Петрі і сушать на повітрі.

Вихід пасти 17-20 г.

#### 4.2. Отримання пігменту



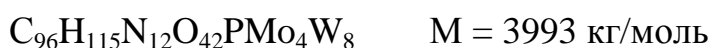
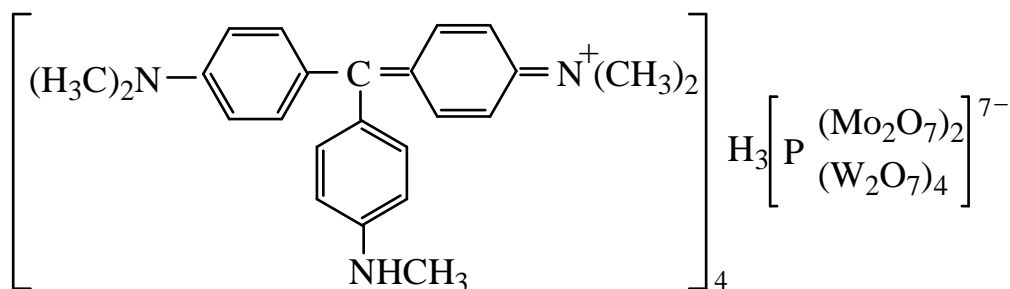
Реакцію проводять у хімічній склянці, яку споряджено магнітною мішалкою і термометром. У склянку вносять 35 мл води і пасту 1-нітрозо-2-нафтолу і розмішують до отримання однорідної суспензії. В реакційну масу вносять суспензію 5 г  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в 10 мл води, реакційна маса при цьому набуває зеленого забарвлення. Масу нагрівають до  $50^\circ\text{C}$  і витримують протягом 1 години.

Після закінчення витримки гарячу масу фільтрують на воронці Бюхнера і промивають водою до отримання безбарвного фільтрату. Пасту переносять у чашку Петрі, сушать у сушильній шафі при температурі не вище  $75^\circ\text{C}$  і ретельно розтирають.

Вихід пігменту 8 г (94% на 2-нафтол).

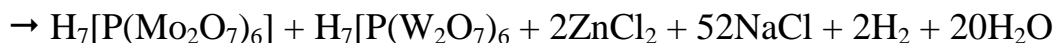
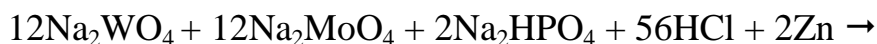
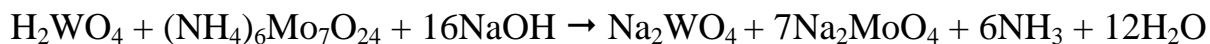
### Робота №5

#### Тонер основний фіолетовий



### *Хімізм і стадії процесу*

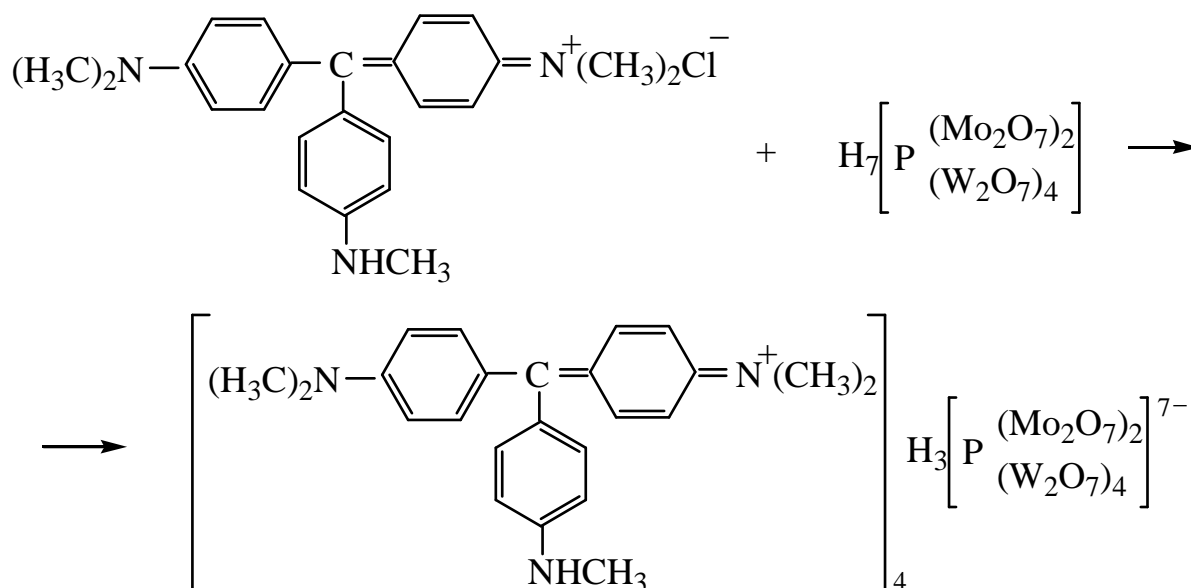
#### 5.1. Отримання розчину фосфорновольфрамомолібдатної кислоти



Розчин гетерополікислоти готують в чотиригорлій колбі, спорядженій мішалкою, термометром, зворотнім холодильником, капельною лійкою, яка поміщена в гліцеронову ванну. У колбу завантажують 20 мл води і 2,7 г NaOH, перемішують до розчинення і додають 7,3 г  $\text{H}_2\text{WO}_4$  і 2,4 г  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ . Масу нагрівають до  $90^\circ\text{C}$  і перемішують до отримання розчину, перевіряють рН середовища ( $\sim 10$ ), а потім нагрівають до кипіння і кип'ятять до повного видалення амоніаку (приблизно 1 годину), фенолфталеїновий папір змочений водою, не повинен червоніти, якщо його піднести до отвору зворотного холодильника. Знижують температуру реакційної маси до  $90^\circ\text{C}$ , додають 1,3 г  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , перемішують до розчинення, додають 75 мл горячої води і при  $90^\circ\text{C}$  та інтенсивному перемішуванні обережно по краплях приливають 15,5 мл 27%-ної HCl. Забарвлення розчину після підкислення повинне бути жовтувато-зелене, рН  $\approx 1,2-1,3$ . Масу розмішують 10 хвилин і невеликими порціями додають 0,35 г цинкового порошку ( $\approx 20$  хвилин), колір розчину при цьому стає темно-синім. Перемішують ще 20 хвилин і перевіряють кислотність (рН  $\approx 1,5-2$ ), після чого забирають ванну і перемішують розчин поки температура не знизиться до  $40-50^\circ\text{C}$ . Розчин гетерополікислоти без охолодження використовують для отримання тонера.

Отримують  $\sim 120$  мл темно-синього розчину.

## 5.2. Синтез тонера



Реакцію проводять у хімічній склянці на 1000 мл, яку споряджено мішалкою, термометром і крапельною лійкою. У склянку наливають 450 мл води, нагрівають до 90°C, при перемішуванні додають 1,5 мл 27%-ної НСІ і 5,6 г Основного фіолетового Ч, розмішують до повного розчинення. Потім, підтримуючи температуру 90°C, додають по краплях розчин гетерополікислоти. Коли при нанесенні краплі реакційної маси на фільтрувальний папір діаметр забарвленого витіку зменшиться до 2-3 мм, розчин гетерополікислоти розбавляють водою в 10 разів і додають по краплях до того часу, поки витік реакційної маси на фільтрувальному папері не стане безбарвним. Гарячу реакційну масу фільтрують під вакуумом на воронці Бюхнера, осад на фільтрі промивають 500 мл теплої (30-40°C) води до нейтральної реакції промивних вод. Продукт переносять на чашку Петрі і сушать в сушильній шафі при 60-70°C.

Вихід 10,8 г (76%).  $R_f$  0,56 на силуфолі (елюент оцтова кислота:вода 9:1).

**СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ**

1. Венкатараман К. Химия синтетических красителей. Пер.с англ., т. 1,2-М.,1956-1958.
2. Венкатараман К. Химия синтетических красителей. Пер.с англ., т. 3-5-М.,1974-1977
3. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. 2 изд.-М.,1977.
4. Гордон П., Грегори П. Органическая химия красителей.- М.: Мир, 1987.
5. Аналитическая химия синтетических красителей. Под редакцией К.Венкатарамана. М., 1977.
6. Николенко Л.Н. Лабораторный практикум по промежуточным продуктами красителям.- М.: Высшая школа, 1961.
7. Органические реакции. Сборник 3. - М.: Издательство иностранной литературы, 1951.
8. Шрайнер Р., Фьюзон Р., Кертин Д. Идентификация органических соединений.- М.: Мир, 1983
9. Губен-Вейль. Метод органической химии.-М., 1976.
- 10.Гордон П., Грегори П. Органическая химия красителей: Пер. с англ.– М.: Химия, 1987.–59с.
- 11.Цоллингер Г. Химия азокрасителей: Пер. с нем. – Л.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1960. –363 с.
- 12.Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей. – М.: Химия, 1984. – 589 с.
- 13.Коробицына И. К. Ароматические diaзосоединения.– Л.: Химия, 1985.– 251с.
14. Курц А.Л., Грандберг К. И., Сагинова Л. Г. Нитро- и diaзосоединения.– М.: Химия,1998. - 329 с.

15.Фирц-Давид П. Э., Бланже Л. Основные процессы синтеза красителей. -Издати́нлит, 1957. –360 с.

16.Саундерс К. Ароматические диазосоединения и их техническое применение: Пер. с англ.- Ред. хим. л-ры ГОНТИ-НКТП, М.: - 1938. – 252 с.

17.Коган И. М. Химия красителей. – М.: Госхимиздат, 1956. – 369 с.

18. Порай-Кошиц Б. А. Азокрасители. – Л.: Химия, 1972. – 160 с.

19. Михеев В. В. Химия красителей и крашения.–Казань.: КГТУ, 1998. 108 с.

20. Уайлі Дж. Аналитическая химия синтетических красителей: Пер. с англ.– Л.: Химия, 1979.–150 с.